

# **Entwicklung, Optimierung und Felderprobung eines elektrochemischen Analysators für die Vor-Ort-Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffs**

## **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät Umweltwissenschaften

der Technischen Universität Dresden

von

**M. Sc. Heinrich Linus Glorian**

geboren am 03. Juli 1987 in Goslar

Gutachter:

Prof. Dr. Eckhard Worch, Technische Universität Dresden

Prof. Dr. Stefan Stolte, Technische Universität Dresden

Prof. Dr. Torsten Schmidt, Universität Duisburg-Essen

Ottersberg, 17. Juni 2019



## **Vorwort**

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Wasserchemie der Technischen Universität Dresden unter der Leitung von Herrn Professor Dr. E. Worch. Im Rahmen des Verbundprojektes „Nirwindu“ wurde die Arbeit vom Bundesministerium für Bildung und Forschung gefördert.

Herrn Professor Dr. E. Worch danke ich herzlich für die Betreuung dieser Arbeit über seine Anstellung an der TU Dresden hinaus.

Herrn Professor Dr. S. Stolte und Herrn Professor Dr. T. Schmidt bin ich für die Übernahme der weiteren Gutachten dankbar.

Ferner bedanke ich mich bei allen Kolleginnen und Kollegen des IWC und von ECH, die durch Hinweise und Anregungen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Meiner Familie und Freunden möchte ich an dieser Stelle sowohl für die Korrekturarbeit als auch für die andauernde moralische Unterstützung während der Erstellung dieser Arbeit danken.



# Inhaltsverzeichnis

Tabellenverzeichnis .....	iv
Abbildungsverzeichnis .....	vi
Abkürzungsverzeichnis .....	x
Symbolverzeichnis .....	xiii
Kurzfassung .....	xvi
Abstract .....	xvii
<b>1 Problemstellung und Motivation .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen und Literaturlauswertung.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1 Definition des Summenparameters DOC.....</b>	<b>3</b>
<b>2.2 DOC-Analyseverfahren – Stand der Technik.....</b>	<b>6</b>
2.2.1 Thermokatalytische Hochtemperaturoxidation .....	6
2.2.2 Nasschemische Oxidation.....	7
2.2.3 Erweiterte Oxidationsprozesse.....	8
2.2.4 UV-Vis-Spektroskopie und Atomspektrometrie .....	10
2.2.5 Elektrochemische Oxidation als Alternative.....	11
2.2.6 CO <sub>2</sub> -Detektion .....	12
<b>2.3 Grundbegriffe der Elektrochemie.....</b>	<b>14</b>
2.3.1 Elektrolyse .....	14
2.3.2 Elektrodenmaterialien .....	17
2.3.3 Prinzip der elektrochemischen Oxidation mit einer BDD-Elektrode.....	18
2.3.4 Kinetik der elektrochemischen Oxidation .....	19
<b>3 Zielstellung der durchgeföhrten Untersuchungen .....</b>	<b>22</b>

<b>4</b>	<b>Material und Methoden</b>	<b>24</b>
<b>4.1</b>	<b>Laboruntersuchungen</b>	<b>24</b>
4.1.1	Aufbau der Elektrolysezelle	24
4.1.2	Aufbau des DOC-Analysators	25
4.1.3	Entwicklung und Optimierung	29
4.1.4	Durchführung von DOC-Abbau-Versuchen	31
4.1.5	Temperaturabhängigkeit	32
4.1.6	Validierung und Einsatz der Prototypen	33
4.1.7	Analytik und Messmethoden	33
<b>4.2</b>	<b>Umweltmonitoring in Nordindien</b>	<b>38</b>
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>39</b>
<b>5.1</b>	<b>DOC-Abbau - Einfluss verfahrenstechnischer Parameter</b>	<b>39</b>
5.1.1	Zellgeometrie	39
5.1.2	Anodenmaterial	42
5.1.3	Kathodenmaterial	45
5.1.4	Stromstärke	47
5.1.5	Elektrolysetemperatur	49
5.1.6	Trärgas	55
<b>5.2</b>	<b>DOC-Abbau - Einfluss hydrochemischer Parameter</b>	<b>56</b>
5.2.1	Mineralsäure	56
5.2.2	pH und elektrische Leitfähigkeit des Grundelektrolyten	59
5.2.3	Chloridkonzentration	61
5.2.4	DOC-Ausgangskonzentration	62
5.2.5	DOC-Struktur	63

<b>5.3</b>	<b>Limitierung durch Struktur und Stofftransport .....</b>	<b>65</b>
5.3.1	In-situ-Synthese sekundärer Oxidationsmittel .....	65
5.3.2	DOC-Abbau in Abhängigkeit von der Sulfatkonzentration .....	69
5.3.3	Verhalten des pH-Wertes bei Erhöhung der Sulfatkonzentration .....	72
<b>5.4</b>	<b>Zusammenfassung der ablaufenden Elektrolyseprozesse .....</b>	<b>74</b>
<b>5.5</b>	<b>Technische Entwicklung des Prototyps (Betriebsführung) .....</b>	<b>76</b>
5.5.1	Ausblasen des anorganisch gebundenen Kohlenstoffs .....	76
5.5.2	Transport des Kohlenstoffdioxids .....	76
5.5.3	Trocknung des Analyse-gases .....	78
5.5.4	Stromversorgung des portablen Prototyps .....	82
<b>5.6</b>	<b>Bewertung und Gewichtung der untersuchten Parameter .....</b>	<b>84</b>
<b>5.7</b>	<b>Überprüfung des Prototyps .....</b>	<b>87</b>
5.7.1	Validierung der DOC-Bestimmungsmethode .....	87
5.7.2	Messung von Realwasserproben .....	88
<b>5.8</b>	<b>Ergebnisse des DOC-Monitorings in Nordindien .....</b>	<b>91</b>
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>94</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>97</b>
<b>8</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>107</b>
	A Verwendete Basiselektrolyten und Modellstoffe .....	119
	B Kenndaten verwendeter Kalibrierungen .....	122
	C Standortbeschreibung des Umweltmonitorings .....	127
	D Weitere experimentelle Daten .....	129
	E Experimentelle Daten der dargestellten Versuche .....	140

## Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 5.1:</b> Experimentelle Daten der elektrochemischen Oxidation des DOC in Abhängigkeit von $D$ ; KHP, $[\text{DOC}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , $\text{HNO}_3$ , $\text{pH} = 1,5$ , $\kappa = 17,2 \text{ mS cm}^{-1}$ , $I = 1 \text{ A}$ , $j = 0,08 \text{ A cm}^{-2}$ .	<b>40</b>
<b>Tabelle 5.2:</b> Geschwindigkeitskonstanten des DOC-Abbaus in Abhängigkeit vom Anodenmaterial; KHP, $[\text{DOC}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , $\text{HNO}_3$ , $\text{pH} = 1,5$ , $\kappa = 17,2 \text{ mS cm}^{-1}$ , $I = 1,0 \text{ A}$ , $j = 0,08 \text{ A cm}^{-2}$ , $D = 0,032 \text{ cm}^{-1}$ .	<b>42</b>
<b>Tabelle 5.3:</b> Oberflächencharakterisierung der BDD-SiC-C-Anoden und die experimentell bestimmte Reaktivität; KHP, $[\text{DOC}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , $\text{HNO}_3$ , $\text{pH} = 1,5$ , $\kappa = 17,2 \text{ mS cm}^{-1}$ , $I = 0,5 \text{ A}$ , $j = 0,08 \text{ A cm}^{-2}$ , $D = 0,032 \text{ cm}^{-1}$ .	<b>44</b>
<b>Tabelle 5.4:</b> Reaktionskonstanten des DOC-Abbaus in Abhängigkeit vom Kathodenmaterial; KHP, $[\text{DOC}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , $\text{HNO}_3$ , $\text{pH} = 1,5$ , $\kappa = 17,2 \text{ mS cm}^{-1}$ , $I = 2,5 \text{ A}$ , $j = 0,20 \text{ A cm}^{-2}$ , $D = 0,032 \text{ cm}^{-1}$ .	<b>46</b>
<b>Tabelle 5.5:</b> Geschwindigkeitskonstanten des DOC-Abbaus in Abhängigkeit vom Zellaufbau; KHP, $[\text{DOC}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , $\text{HNO}_3$ , $\text{pH} = 2,0$ , $\kappa = 5,9 \text{ mS cm}^{-1}$ , $I = 3,5 \text{ A}$ , $j = 0,28 \text{ A cm}^{-2}$ , $D = 0,032 \text{ cm}^{-1}$ .	<b>50</b>
<b>Tabelle 5.6:</b> Geschwindigkeitskonstanten des DOC-Abbaus in Abhängigkeit vom pH-Wert.	<b>60</b>
<b>Tabelle 5.7:</b> Reaktionskonstanten des DOC-Abbaus in Abhängigkeit der Chloridkonzentration; KHP, $[\text{DOC}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , $\text{HNO}_3$ , $\text{pH} = 1,5$ , $\kappa = 17,2 \text{ mS cm}^{-1}$ , $I = 1,0 \text{ A}$ , $j = 0,12 \text{ A cm}^{-2}$ , $D = 0,048 \text{ cm}^{-1}$ .	<b>61</b>
<b>Tabelle 5.8:</b> Geschwindigkeitskonstanten des DOC-Abbaus in Abhängigkeit von $[\text{DOC}]_0$ ; KHP, $\text{HNO}_3$ , $\text{pH} = 1,5$ , $\kappa = 17,2 \text{ mS cm}^{-1}$ , $I = 2,5 \text{ A}$ , $j = 0,2 \text{ A cm}^{-2}$ , $D = 0,032 \text{ cm}^{-1}$ .	<b>62</b>
<b>Tabelle 5.9:</b> Peakparameter des $\text{CO}_2$ -Detektorsignals in Abhängigkeit vom internen ( $\text{TGV}_{\text{int}}$ ) bzw. externen Trägergasvolumenstrom ( $\text{TGV}_{\text{ext}}$ ); $h$ – Peakhöhe, $b_{h10}$ – Peakbreite in 10 % Höhe.	<b>78</b>



<b>Tabelle 5.10:</b> Kenngrößen der validierten Kalibrierfunktion; DIATOC II, Pyridin, $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{pH} = 1,4$ $c(\text{SO}_4^{2-}) = 240 \text{ mmol L}^{-1}$ , $I = 4,0 \text{ A}$ , $j = 0,17 \text{ A cm}^{-2}$ , $D = 0,013 \text{ cm}^{-1}$ .....	<b>87</b>
<b>Tabelle 5.11:</b> Ausgewählte DOC-Monitoring-Daten Oktober 2017.....	<b>92</b>

## Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 2.1:</b> Schema zum Zusammenhang der kohlenstoffspezifischen Summenparameter nach Visco et al. [4].	<b>4</b>
<b>Abbildung 4.1:</b> Aufbau der ungeteilten Elektrolysezelle (A: Ventilator; B: Aluminiumhülle; C: Wärmeleitende Isolierschicht; D: Kontaktplatte; E: BDD-Anode; F: Kathode; G: Teflonabstandshalter; G1: Probeneinlass; G2: Gasausgang; G3: Probenauslass; G4: Reaktionsraum).	<b>24</b>
<b>Abbildung 4.2:</b> (a) Laboraufbau; (b) DIATOC I; (1) Elektrolysezelle, (2) Gasaufbereitung, (3) Detektor, (4) Stromversorgung, (5) Auswerteeinheit.	<b>26</b>
<b>Abbildung 4.3:</b> Aufbauskitze des zweiten Prototyps des portablen DOC-Analysators (DIATOC II).	<b>28</b>
<b>Abbildung 4.4:</b> Karte Uttarakhand und Uttar Pradesh mit Monitoringstandorten...	<b>38</b>
<b>Abbildung 5.1:</b> Einfluss der Zellkonstante $D$ auf die Strom-Spannungs-Kurven der miniaturisierten Elektrolysezelle; $\text{HNO}_3$ , $\text{pH} = 1,7$ , $\kappa = 8,9 \text{ mS cm}^{-1}$ .	<b>41</b>
<b>Abbildung 5.2:</b> DOC-Abbau in Abhängigkeit vom Kathodenmaterial; KHP, $[\text{DOC}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , $\text{HNO}_3$ , $\text{pH} = 1,5$ , $\kappa = 17,2 \text{ mS cm}^{-1}$ , $I = 2,5 \text{ A}$ , $j = 0,20 \text{ A cm}^{-2}$ , $D = 0,032 \text{ cm}^{-1}$ .	<b>45</b>
<b>Abbildung 5.3:</b> DOC-Abbau in Abhängigkeit der angelegten Stromstärke; KHP, $[\text{DOC}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , $\text{HNO}_3$ , $\text{pH} = 2$ , $\kappa = 5,9 \text{ mS cm}^{-1}$ , $D = 0,048 \text{ cm}^{-1}$ .	<b>47</b>
<b>Abbildung 5.4:</b> DOC-Abbau in Abhängigkeit von der eingebrachten volumenbezogenen elektrischen Ladung $Q_V$ ; KHP, $[\text{DOC}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , $\text{HNO}_3$ , $\text{pH} = 2$ , $\kappa = 5,9 \text{ mS cm}^{-1}$ , $D = 0,048 \text{ cm}^{-1}$ .	<b>48</b>
<b>Abbildung 5.5:</b> Temperaturentwicklung während der Elektrolyse mit aktiven Wärmeabtransport; Pyridin, $[\text{DOC}]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\alpha(\text{SO}_4^{2-}) = 368 \text{ mmol L}^{-1}$ , $\text{pH} = 1,4$ , $\kappa = 56,2 \text{ mS cm}^{-1}$ , $I = 4,0 \text{ A}$ , $j = 0,17 \text{ A cm}^{-2}$ , $D = 0,013 \text{ cm}^{-1}$ .	<b>51</b>

<b>Abbildung 5.6:</b> Temperaturentwicklung während der Elektrolyse ohne aktiven Wärmeabtransport; Pyridin, $[\text{DOC}]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\alpha(\text{SO}_4^{2-}) = 368 \text{ mmol L}^{-1}$ , $\text{pH} = 1,4$ , $\kappa = 56,2 \text{ mS cm}^{-1}$ , $I = 4,0 \text{ A}$ , $j = 0,17 \text{ A cm}^{-2}$ , $D = 0,013 \text{ cm}^{-1}$ .....	<b>52</b>
<b>Abbildung 5.7:</b> Temperaturentwicklung während der Elektrolyse in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit Pyridin; $[\text{DOC}]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{pH} = 1,4$ , $I = 4,0 \text{ A}$ , $j = 0,17 \text{ A cm}^{-2}$ , $D = 0,013 \text{ cm}^{-1}$ .....	<b>53</b>
<b>Abbildung 5.8:</b> Messsignal des $\text{CO}_2$ -Detektors bei verschiedenen Temperaturen der Sensoreinheit; Pyridin, $[\text{DOC}]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\alpha(\text{SO}_4^{2-}) = 368 \text{ mmol L}^{-1}$ , $\text{pH} = 1,4$ , $\kappa = 56,2 \text{ mS cm}^{-1}$ , $I = 4,0 \text{ A}$ , $j = 0,17 \text{ A cm}^{-2}$ , $D = 0,013 \text{ cm}^{-1}$ .....	<b>54</b>
<b>Abbildung 5.9:</b> Trägergasvolumenstrom (TGV) in Abhängigkeit von der angelegten Stromstärke; $\text{HNO}_3$ , $D = 0,048 \text{ cm}^{-1}$ .....	<b>55</b>
<b>Abbildung 5.10:</b> DOC-Abbaukinetik in Abhängigkeit von der verwendeten Säure; KHP, $[\text{DOC}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , $\text{pH} = 1,5$ , $I = 2,0 \text{ A}$ , $j = 0,24 \text{ A cm}^{-2}$ , $D = 0,048 \text{ cm}^{-1}$ .....	<b>56</b>
<b>Abbildung 5.11:</b> Zellspannung in Abhängigkeit von der eingetragenen Ladung und für verschiedene Kathodenmaterialien; $\text{HNO}_3$ , $\text{pH} = 1,4$ , $\kappa = 17,2 \text{ mS cm}^{-1}$ , $I = 1,2 \text{ A}$ ; $j = 0,12 \text{ A cm}^{-2}$ , $D = 0,025 \text{ cm}^{-1}$ .....	<b>58</b>
<b>Abbildung 5.12:</b> DOC-Abbau in Abhängigkeit vom pH-Wert; KHP, $[\text{DOC}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , $\text{HNO}_3$ ; $I = 2 \text{ A}$ , $j = 0,16 \text{ A cm}^{-2}$ , $D = 0,024 \text{ cm}^{-1}$ .....	<b>59</b>
<b>Abbildung 5.13:</b> DOC-Abbau in Abhängigkeit von der chemischen Struktur (Fehler $\leq 5 \%$ ); $[\text{DOC}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , $\text{HNO}_3$ , $\text{pH} = 1,5$ , $\kappa = 17,2 \text{ mS cm}^{-1}$ , $I = 2 \text{ A}$ , $j = 0,24 \text{ A cm}^{-2}$ , $D = 0,048 \text{ cm}^{-1}$ .....	<b>63</b>
<b>Abbildung 5.14:</b> Konzentration der gesamten gemessenen Oxidationsmittel in Abhängigkeit der Elektrolysezeit und der Sulfatkonzentration; $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{pH} = 1,4$ , $I = 4,0 \text{ A}$ , $j = 0,17 \text{ A cm}^{-2}$ , $D = 0,013 \text{ cm}^{-1}$ .....	<b>67</b>
<b>Abbildung 5.15:</b> DOC-Abbau in Abhängigkeit von der Sulfatkonzentration; Pyridin, $[\text{DOC}]_0 = 5,0 \text{ mg L}^{-1}$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{pH} = 1,4$ , $I = 4,0 \text{ A}$ , $j = 0,17 \text{ A cm}^{-2}$ , $D = 0,013 \text{ cm}^{-1}$ .....	<b>69</b>

<b>Abbildung 5.16:</b> Peakparameter des DOC-Abbaus in Abhängigkeit von der Sulfatkonzentration; Pyridin, $[\text{DOC}]_0 = 5,0 \text{ mg L}^{-1}$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{pH} = 1,4$ , $I = 4,0 \text{ A}$ , $j = 0,17 \text{ A cm}^{-2}$ , $D = 0,013 \text{ cm}^{-1}$ .....	<b>70</b>
<b>Abbildung 5.17:</b> Vergleich der Abbaukinetik von Pyridin und KHP mit ( $\text{sulf}_{240}$ ) und ohne ( $\text{sulf}_{33}$ ) Sulfatzusatz; $[\text{DOC}]_0 = 5,0 \text{ mg L}^{-1}$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{pH} = 1,4$ , $I = 4,0 \text{ A}$ , $j = 0,17 \text{ A cm}^{-2}$ , $D = 0,013 \text{ cm}^{-1}$ .....	<b>71</b>
<b>Abbildung 5.18:</b> pH-Zeitverlauf während der Elektrolyse bei erhöhter Sulfatkonzentration und in Abhängigkeit vom Anfangs-pH-Wert; $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\alpha(\text{SO}_4^{2-}) = 368 \text{ mmol L}^{-1}$ , $I = 4,0 \text{ A}$ , $j = 0,17 \text{ A cm}^{-2}$ , $D = 0,013 \text{ cm}^{-1}$ . ....	<b>73</b>
<b>Abbildung 5.19:</b> Qualitative Zusammenfassung der maßgeblichen Reaktionen während der Elektrolyse.....	<b>75</b>
<b>Abbildung 5.20:</b> Kurvenverläufe des $\text{CO}_2$ -Detektorsignals in Abhängigkeit vom externen Trägergasvolumenstrom. ....	<b>77</b>
<b>Abbildung 5.21:</b> Kurvenverläufe des $\text{CO}_2$ -Detektorsignals in Abhängigkeit vom internen Trägergasvolumenstrom. ....	<b>79</b>
<b>Abbildung 5.22:</b> Korrelation des Detektorsignals und der DOC-Konzentration mit und ohne Trocknung des Analyse-gases. ....	<b>80</b>
<b>Abbildung 5.23:</b> Zusammenfassung und Wertung der untersuchten Parameter. ..	<b>84</b>
<b>Abbildung 5.24:</b> DOC-Monitoring-Daten vom Oktober 2016 und Vergleich zwischen dem Prototyp (DIATOC I) und HTC. ....	<b>88</b>
<b>Abbildung 5.25:</b> DOC-Messungen von Realwasserproben mit sulfathaltigem Basiselektrolyten ( $240 \text{ mmol L}^{-1}$ ) mit DIATOC II und Vergleich zur HTC-Bestimmung. ....	<b>90</b>
<b>Abbildung 5.26:</b> Zeitlicher DOC-Verlauf in der Nach-Monsunzeit im Oberflächen- und Brunnenwasser. ....	<b>93</b>

**Abkürzungsverzeichnis**

AOPs	<i>advanced oxidation processes</i> – erweiterte Oxidationsprozesse
Auflsg.	Auflösung
BDD	bordotierter Diamant
BDD-C	BDD-Elektrode auf Niobiumbasis (Fa. Condias)
BDD-D	BDD-Elektrode auf Niobiumbasis (Fa. DiaCCon)
BDD-SiC-C	BDD-Elektrode auf Siliciumcarbidbasis (Fa. Condias)
BG	Bestimmungsgrenze
D	Deutschland
DIATOC	portabler DOC-Analysator
DIATOC I	Prototyp des portablen DOC-Analysators, 1. Generation
DIATOC II	Prototyp des portablen DOC-Analysators, 2. Generation
DIC	<i>dissolved inorganic carbon</i> – gelöster anorganischer Kohlenstoff
DIN	Deutsches Institut für Normung
DK	Dänemark
DOC	<i>dissolved organic carbon</i> – gelöster organischer Kohlenstoff
DPD	N,N-Diethyl-1,4-phenylendiamin
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EN	Europäische Norm
FE	Flächeneinheit

HF-CVD	<i>hot filament chemical vapor deposition</i> – chemische Heißfaser-Gasphasenabscheidetechnik
HTC	<i>high temperature combustion</i> – thermokatalytische Hochtemperaturoxidation
I-Well	Infiltrationsbrunnen
ICP	<i>inductively coupled plasma</i> – induktiv gekoppeltes Plasma
IDMS	<i>isotope dilution mass spectrometry</i> – Isotopenverdünnungsspektrometrie
IR	Infrarot
ISO	<i>International Organization for Standardization</i> – Internationale Organisation für Normung
k. A.	keine Angabe (bezüglich Chemikalienreinheit)
KHP	Kaliumhydrogenphthalat
MOX	Mischoxid (-elektroden)
NDIR	nichtdispersiver Infrarotdetektor
NOM	<i>natural organic matter</i> – natürliche organische Stoffe
NPOC	<i>non-purgeable organic carbon</i> – nicht austreibbarer gelöster organischer Kohlenstoff
OES	<i>optical emission spectrometry</i> – optische Emissionsspektrometrie
p. A.	<i>pro analysi</i> – für die Analyse
PartOC	<i>particulate organic carbon</i> – partikulärer organischer Kohlenstoff
pH	negativer dekadischer Logarithmus der Protonenaktivität

PIC	<i>particulate inorganic carbon</i> – partikulärer anorganischer Kohlenstoff
pK <sub>s</sub>	negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstante
POC	<i>purgeable organic carbon</i> – flüchtiger organischer Kohlenstoff
PVC	Polyvinylchlorid
rel.	relativ
SHE	Standardwasserstoffelektrode
TC	<i>total carbon</i> – gesamter Kohlenstoff
TGV	Trägergasvolumen
TGV <sub>ext</sub>	externer Trägergasvolumenstrom
TGV <sub>int</sub>	interner Trägergasvolumenstrom
TIC	<i>total inorganic carbon</i> – gesamter anorganischer Kohlenstoff
TOC	<i>total organic carbon</i> – gesamter organischer Kohlenstoff
UV-Vis	ultravioletter und sichtbarer Spektralbereich

## Symbolverzeichnis

$[\text{DOC}]_0$	DOC-Anfangskonzentration
$A$	geometrische Oberfläche
$A_A$	aktive Elektrodenoberfläche
$a_{\text{Ox}}$	Aktivität der oxidierten Form
$a_{\text{Red}}$	Aktivität der reduzierten Form
$A_S$	spezifische Oberfläche
$b_{h10}$	Peakbreite in 10 % Höhe
$c$	Konzentration
$c_0$	Anfangskonzentration
$D$	Zellkonstante
$d$	Elektrodenabstand
$E$	Extinktion
$e^-$	Elektron
$E^\circ$	Standardredoxpotential
$E_{eq}$	Gleichgewichtspotential
$F$	Faraday-Konstante
$h$	Peakhöhe
$h$	Plancksches Wirkungsquantum
$h^+$	Valenzbandlücke
$I$	Stromstärke
$I$	Integralfläche



$j$	Stromdichte
$j_{lim}$	Grenzstromdichte
$k$	Geschwindigkeitskonstante
$k'$	Geschwindigkeitskonstante pseudo erster Ordnung
$k_m$	Stofftransportkoeffizienten
$k_Q$	Geschwindigkeitskonstante bezogen auf die volumenspezifisch eingetragene Ladung
$k_t$	Geschwindigkeitskonstante bezogen auf die Zeit
$n$	Stoffmenge
$n$	Elektrodenanzahl
$P$	Leistung
$Q$	Ladung
$Q_v$	volumenspezifische Ladung
$R$	allgemeine Gaskonstante
$R$	elektrischer Widerstand
$R$	organischer Rest
$r$	Reaktionsgeschwindigkeit
$R'$	organischer Rest
$R^2$	Bestimmtheitsmaß
$T$	Temperatur
$t$	Zeit
$t_h$	Retentionszeit

## Symbolverzeichnis

---

$U$	Zellspannung
$U_k$	Klemmspannung
$U_z$	Zellspannung
$V$	Volumen
$V_s$	Probenvolumen
$W$	Energie
$z$	Zahl der Elektronen
$\eta$	Überspannung
$\eta_a$	Durchtrittsüberspannung
$\eta_d$	Diffusionsüberspannung
$\eta_w$	Widerstandsüberspannung
$\vartheta$	Temperatur
$\kappa$	Elektrische Leitfähigkeit
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit
$\nu$	stöchiometrischer Koeffizient
$\nu$	Frequenz des Lichts



## Kurzfassung

Der seit vielen Jahren etablierte Summenparameter DOC (*dissolved organic carbon* - gelöster organischer Kohlenstoff) wird u. a. standardmäßig für die Überwachung der Wasserqualität und zur Bewertung der Effizienz von Verfahren der Wasserbehandlung eingesetzt. Für eine möglichst kurze Reaktionszeit, z. B. im Fall von Havarien oder anderen Ereignissen, sind zeitlich hoch aufgelöste und verlässliche DOC-Daten von großer Bedeutung. Die konventionellen DOC-Bestimmungsmethoden basieren in der Regel nach einer Probenahme auf Konservierung, Transport und anschließender Analyse der Probe in einem stationären Labor. Bei einer schlechten Laborinfrastruktur birgt dieser Ansatz das Risiko, durch längere Lagerung bzw. Transport der Proben falsche und verspätete Ergebnisse zu liefern. Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand darin, einen tragbaren und dennoch zuverlässigen Analysator für die DOC-Analyse vor Ort zu entwickeln. Basis dieses Messgerätes bildet eine ungeteilte, galvanostatisch betriebene Elektrolysezelle mit bordotierter Diamantelektrode. Die anodische Generierung von  $\cdot\text{OH}$ - und  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ -Radikalen als Oxidationsmittel, die In-situ-Bildung des Trägergases und die Kinetik des DOC-Abbaus wurden systematisch untersucht. Zudem wurde der Einfluss wichtiger verfahrenstechnischer und hydrochemischer Parameter betrachtet und für eine Anwendung in der Umweltanalytik optimiert. Abgeschlossen wurde die Entwicklung mit der technischen Optimierung eines tragbaren Prototyps. Dieser wurde validiert und mit etablierten Verfahren verglichen sowie erfolgreich im Rahmen eines aktuellen Monitoringprogramms in Nordindien eingesetzt. Die wichtigsten Merkmale des tragbaren DOC-Analysators sind die kompakte Bauweise sowie der Verzicht auf hochreine Gase, Katalysatoren oder eine Verbrennungstechnologie. Zudem weist die Bestimmungsmethode eine hohe Robustheit in Bezug auf Art und Konzentration der Analyten sowie der Matrix auf und ermöglicht eine kurze Analysezeit sowie eine zuverlässige Bestimmung des DOC vor Ort.

---

## Abstract

Dissolved organic carbon (DOC) is an indispensable analytical parameter for water quality control. This applies to both monitoring of aquatic ecosystems and evaluation of the efficiency of drinking and waste water treatment processes. The conventional DOC determination methods consist of on-site sampling and subsequent analysis in a stationary laboratory. Storage and transport of samples may lead to significant uncertainties in measurement results and delayed findings. For this reason, the availability of suitable on-site analysis techniques is particularly important in countries with an insufficient laboratory infrastructure. Therefore, the objective of the present study was to develop a portable and reliable analyzer for on-site DOC analysis. The core element of this analyzer is an undivided electrolysis cell equipped with a boron doped diamond electrode for an in-situ generation of  $\cdot\text{OH}$  and  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  radicals as oxidizing agents. The influence of process and hydrochemical parameters on the generation of in-situ oxidizing agents, in-situ carrier gas and the DOC decomposition kinetic were systematically investigated and optimized for environmental analyses. Finally, a technical optimization of the portable prototype was conducted. The resulting prototype was validated and successfully compared with established methods. Subsequently, the developed prototype was used in an ongoing monitoring program in northern India. The key features of the portable DOC analyzer are the independence from high-purity gases, catalysts or combustion technology. In addition, this determination method shows a high robustness in terms of type and concentration of analytes and matrices. The short analysis time as well as a reliable determination of the DOC on site prove the practicality of the new technical approach.



## 1 Problemstellung und Motivation

Zur kontinuierlichen Überwachung der Wasserqualität gewinnt die Vor-Ort-Analytik besonders im Bereich des Umweltmonitorings stetig an Bedeutung. Grund hierfür sind unter anderem periodisch wiederkehrende Überschwemmungen, die eine bestehende Trinkwasserversorgung gefährden können oder auch Havarien, z. B. infolge illegal eingeleiteter Abwässer. Diese Ereignisse können sich negativ auf die Wasserqualität auswirken und damit die Humangesundheit beeinträchtigen. Werden diese Ereignisse engmaschig durch eine örtlich und zeitlich hochaufgelöste Analytik überwacht, können rechtzeitig Gegenmaßnahmen ergriffen werden, um die entstehenden Gefahren einzudämmen. Sofern es die Infrastruktur erlaubt, werden temporäre Labore aufgebaut [1] oder es kommen mobile Wasseraufbereitungsanlagen mit entsprechend integrierter Analytik zum Einsatz [2], um der Vielzahl an möglichen Kontaminationen zu begegnen. Nicht immer ist es möglich oder auch notwendig, die beschriebenen Maßnahmen durchzuführen. Im Bereich des Umweltmonitorings kann diese Art der Gewässerüberwachung u. a. mit Hilfe von Summenparametern realisiert werden.

Der gelöste organische Kohlenstoff (DOC – engl.: *dissolved organic carbon*) hat sich im Laufe der Jahre als wichtiger Bezugswert zur Charakterisierung des Zustandes von Gewässern entwickelt [3]. Änderungen im betrachteten System können auf diesem Wege schnell und kosteneffizient erkannt werden [4]. Weiterhin können mit Hilfe einer DOC-Analytik Abwasserbehandlungsanlagen und Wasseraufbereitungsanlagen im Hinblick auf summarische Konzentrationen von Ausgangsstoffe (Precursoren) für die Bildung von Desinfektionsnebenprodukten überwacht werden [5,6]. Eine örtlich und zeitlich hochaufgelöste Analytik wird hierbei am effizientesten durch Vor-Ort-Analysetechniken erreicht. Die Verfügbarkeit geeigneter Vor-Ort-Analysetechniken spielt vor allem in Ländern mit einer schlechten Laborinfrastruktur eine wichtige Rolle, da durch Lagerung und Transport von Wasserproben mit hohen Messunsicherheiten zu rechnen ist [7].

Die etablierten Methoden zur DOC-Bestimmung sind allerdings, unter den oben beschriebenen Randbedingungen, für diese Art der Analytik nur beschränkt einsetzbar. Deswegen wurde in dieser Arbeit eine Alternative zu den etablierten Verfahren ent-

wickelt. Die Arbeit beinhaltet die Entwicklung eines portablen DOC-Analysators, angefangen vom Aufbau einer Laboranlage über die Optimierung von hydrochemischen und verfahrenstechnischen Parametern bis hin zum Bau und der Erprobung mehrerer portabler Prototypen unter Feldbedingungen. Die Arbeit ist im Rahmen des Verbundprojektes NIRWINDU entstanden. Bei diesem Projekt steht die hochwassersichere Trinkwasserversorgung in Nordindien im Vordergrund. Insbesondere in Gebieten mit einer schlecht ausgebauten Infrastruktur ist eine Vor-Ort-Messung von Wasserqualitätsparametern wie dem DOC sinnvoll, um auf eine mögliche Gefährdung der Ressource Trinkwasser rasch und zielgerichtet reagieren zu können.



## 2 Grundlagen und Literaturlauswertung

### 2.1 Definition des Summenparameters DOC

In wässrigen Systemen kann eine Vielzahl von unterschiedlichen Kohlenstoffverbindungen aufgefunden werden. Grundsätzlich ist hierbei zwischen den anorganischen und organischen Spezies zu unterscheiden. Mit Hilfe der umfangreichen Möglichkeiten bei der Probenaufbereitung und der modernen Analytik können diese theoretisch getrennt, identifiziert und quantifiziert werden. Für Prozesse wie beispielsweise die Trinkwasseraufbereitung oder die Überwachung organisch kontaminierter Gewässer ist oftmals die Kenntnis der Konzentration bestimmter Stoffgruppen ausreichend [4]. Eine dieser Stoffgruppen ist definiert als die Gesamtheit des gelösten organisch gebundenen Kohlenstoffs (DOC – engl.: *dissolved organic carbon*).

Dem DOC übergeordnet steht der gesamte organische Kohlenstoff (TOC – engl.: *total organic carbon*), welcher gegenüber dem DOC zusätzlich den ungelösten (partikulären) organischen Kohlenstoff mit einbezieht (PartOC – engl.: *particulate organic carbon*) ( $\text{TOC} = \text{PartOC} + \text{DOC}$ ). Dieser Zusammenhang der Summenparameter des Kohlenstoffs ist in Abbildung 2.1 dargestellt. In anthropogen unbelasteten Wässern besteht der TOC zum Großteil aus natürlichen organischen Stoffen (NOM – engl.: *natural organic matter*), welche sich zum wesentlichen Anteil der Stoffgruppe der Huminstoffe zuordnen lassen [8]. Diese natürlichen organischen Makromoleküle weisen aufgrund ihrer aliphatischen und aromatischen Hydroxy-, Carbon- und Aminosäuregruppen tensidähnliche Eigenschaften auf. Durch die tensidähnlichen Eigenschaften bilden sich mizellenartige Strukturen, wodurch eine eindeutige physikochemische Trennung des PartOC und des DOC unscharf wird [6]. Praktisch löst man dieses Problem mit einer Filtration über einen Filter mit einer Porengröße von 0,45 µm, wodurch alle Partikel größer als 0,45 µm per Definition als ungelöst angesehen werden.

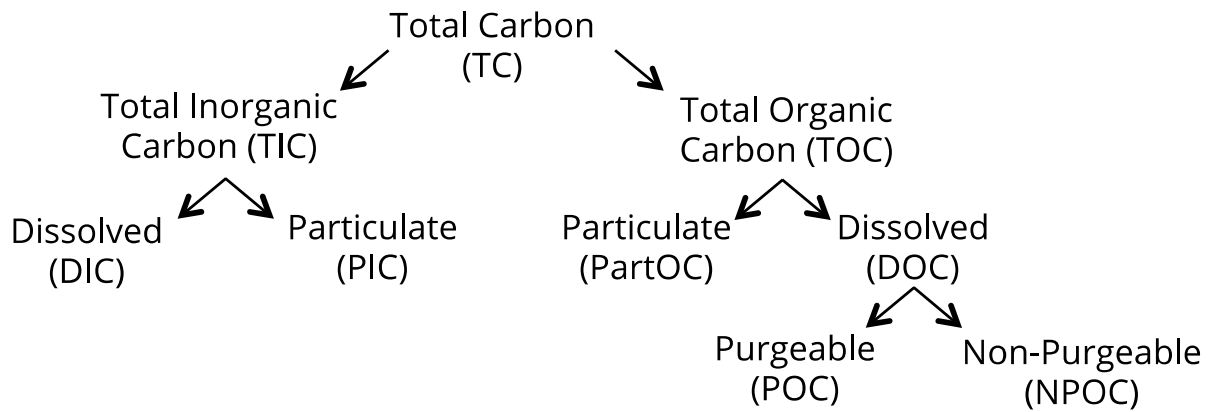


Abbildung 2.1: Schema zum Zusammenhang der kohlenstoffspezifischen Summenparameter nach Visco et al. [4].

Neben organisch gebundenem Kohlenstoff liegt ein Teil des gesamten Kohlenstoffs (TC – engl.: *total carbon*) als anorganisch gebundener Kohlenstoff in wässriger Matrix vor. Dieser wird in der Gesamtheit durch den Summenparameter des gesamten anorganischen Kohlenstoffs (TIC – engl.: *total inorganic carbon*) beschrieben ( $TC = TIC + TOC$ ). Genauso wie der TOC lässt sich der TIC in einen partikulären (PIC – engl.: *particulate inorganic carbon*) und einen gelösten (DIC – engl.: *dissolved inorganic carbon*) Anteil trennen ( $TIC = PIC + DIC$ ). Um den DOC zu bestimmen, muss nach der Abtrennung des PIC und des PartOC durch Filtration der DIC entfernt werden. Dies kann durch das Ansäuern der wässrigen Probe auf einen pH-Wert kleiner 3 mit einer anorganischen Säure bewerkstelligt werden [9–11]. Durch die pH-Wert-Absenkung werden die vorliegenden gelösten anorganischen Kohlenstoffspezies  $HCO_3^-$  und  $CO_3^{2-}$  in  $CO_2$  überführt und können anschließend unter Verwendung eines  $CO_2$ -freien Trägergases ausgetrieben werden. Zu beachten ist, dass bei diesem Vorgehen ebenfalls alle flüchtigen organischen Kohlenstoffverbindungen (POC – engl.: *purgeable organic carbon*) ausgetrieben werden. Durch diesen Umstand wird der DOC meist als nicht austreibbarer gelöster organischer Kohlenstoff (NPOC – non-purgeable organic carbon) bestimmt und auf Grund der geringen Differenz mit dem DOC gleichgesetzt [6]. Beachtet werden muss jedoch der Umstand, dass in hoch kontaminierten Grundwässern, beispielsweise in Erdölgebieten, der POC 95 % des TOC ausmachen kann [12]. Diesen Umstand bedenkend ist festzuhalten, dass bei einem Vergleich von Analyseergebnissen stets auf die verwendete Bestimmungsmethode zu achten ist. In nachfolgenden Ausführungen wird allgemein die Bezeichnung

DOC verwendet, da alle TOC-Bestimmungsverfahren prinzipiell auch für den reinen gelösten organischen Kohlenstoff anwendbar sind.

Quellwässer und naturbelassene Bäche weisen in aller Regel DOC-Werte von 1...3 mg L<sup>-1</sup> C auf, größere Flüsse und Gewässer einen Wert von 2...10 mg L<sup>-1</sup> C [13]. Wässer aus Sümpfen und Mooren sind durch die hohe Konzentration an natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffen von 10...60 mg L<sup>-1</sup> C oftmals bräunlich verfärbt. Abwässer und im besonderen Maße industrielle Abwässer weisen meist weit höhere DOC-Werte auf [14]. Somit ist darauf zu achten, dass ein hoher DOC-Wert nicht zwangsläufig auf eine Kontamination des Gewässers zurückzuführen ist. Eine Beurteilung von Summenparametern wie dem DOC sollte deswegen stets im größeren Zusammenhang, wie beispielsweise unter Beachtung der Art des beprobten Gewässers geschehen.

## 2.2 DOC-Analyseverfahren – Stand der Technik

In den folgenden Kapiteln wird ausschließlich die Bestimmung des DOC diskutiert. Dieser setzt eine Abtrennung sowohl des partikulären als auch des gelösten anorganischen Kohlenstoffs voraus. Für die Bestimmung des DOC in wässrigen Proben gibt es drei wesentliche Prinzipien. Die vollständige Oxidation des organisch gebundenen Kohlenstoffs zu  $\text{CO}_2$  mit anschließender Quantifizierung des gebildeten  $\text{CO}_2$  [6], die indirekte Bestimmung über Absorptionsmessungen im ultravioletten (UV) Spektralbereich [15] und atomspektrometrische Methoden [16]. In der kommerziellen DOC-Analytik sind die thermokatalytische Hochtemperaturoxidation (HTC - *high temperature combustion*) [6] und die nasschemische Oxidation [11] weit verbreitet, da sich mit diesen Methoden zuverlässige und matrixunabhängige Analyseergebnisse erzielen lassen. Neben diesen etablierten Methoden werden verstärkt auch erweiterte Oxidationsprozesse (AOPs) zur Oxidation des organisch gebundenen Kohlenstoffs zu  $\text{CO}_2$  genutzt. Die genannten Methoden werden im Folgenden grundlegend diskutiert. Weitere Methoden wie beispielsweise die DOC-Bestimmung durch Oxidation im überkritischen Wasser [17] oder im Lichtbogen [18] werden ebenfalls zur Bestimmung des DOC angewandt. In der Praxis der Umweltanalytik und der Bestimmung des DOC in wässrigen Proben sind diese Methoden jedoch nicht von Bedeutung und werden somit an dieser Stelle nicht weiterführend diskutiert.

### 2.2.1 Thermokatalytische Hochtemperaturoxidation

Basis der HTC ist die Redoxreaktion zwischen dem organisch gebundenen Kohlenstoff und Sauerstoff [6]. Die wässrige Probe wird mit Hilfe eines sauerstoffhaltigen Trägergases, meist synthetische Luft, in eine Verbrennungskammer geleitet. Die organischen Stoffe werden dort vollständig zu  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und weiteren Oxidationsprodukten umgewandelt. Das gebildete Analysegas wird anschließend aufgearbeitet und in einen  $\text{CO}_2$ -Detektor geleitet. Durch die Verwendung von geeigneten Katalysatoren, wie beispielsweise mit Platin beschichtetes Aluminiumoxid, kann die Verbrennungstemperatur auf 680...800 °C reduziert werden [11]. Weitere Metalle wie beispielsweise Kobalt, Kupfer oder auch Iridium sowie ihre Oxide und Legierungen finden ebenso Anwendung als Katalysatoren [6]. Die Analyse von festen Proben kann mittels Temperaturen um 1200 °C realisiert werden [19]. Besonders vorteilhaft

erweist sich die HTC bei der Meerwasseranalytik, da auch bei hohen Chloridgehalten keine Interferenzen das Messergebnis beeinflussen. Allerdings ist ein hoher Verschleiß des Quarz-Verbrennungsrohres durch den Salzaufschluss zu erwarten. Große Nachteile bringt der Bedarf eines hochreinen Trärgases mit sich. Als Alternative zu Gasflaschen können kompakte Generatoren zur Produktion hochreiner Luft verwendet werden. Zusammen mit dem Verbrennungsofen erhält man ein sehr zuverlässiges, jedoch grundsätzlich immobiles und für eine Vor-Ort-Analytik nicht geeignetes Messsystem.

### 2.2.2 Nasschemische Oxidation

Die nasschemische Oxidation, auch als nasse Veraschung bezeichnet, basiert auf einer nasschemischen und vollständigen Oxidation mittels eines starken Oxidationsmittels. Genutzt wurden hierfür in erster Linie Chromsäure ( $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{CrO}_4$ ) und Peroxodischwefelsäure [6]. Auf Grund der aufwändigen Entsorgung von Chromabfällen hat sich jedoch die Anwendung von Peroxodischwefelsäure etabliert. Obwohl Peroxodisulfat selbst auch ein starkes Oxidationsmittel ist, wird die hohe Oxidationskraft durch die Bildung von Radikalen aus Peroxodisulfat erzielt. Bei der klassischen nasschemischen Oxidation erfolgt die Aktivierung des Anions thermisch [6]. Dies geschieht analog zu Gleichung (1) bei Temperaturen von ca. 100 °C durch eine homolytische Spaltung [20]. Möglich ist weiterhin die Bildung von  $\cdot\text{OH}$ -Radikalen durch die Reaktion mit Wasser (Gleichung (2)).



Der organisch gebundene Kohlenstoff kann sowohl durch  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  als auch  $\cdot\text{OH}$ -Radikale zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  oxidiert werden. Das gebildete Analysegas wird analog zur HTC aufgearbeitet und mittels eines Trärgases aus der wässrigen Matrix ausgetrieben und zu einem geeigneten Detektor geleitet. Die Geschwindigkeit des radikalischen Zerfalls wird von der Bildung des Peroxodisulfatanions bestimmt. Problematisch kann der säurekatalytische Zerfall von Peroxodischwefelsäure sein, welcher

keine Aktivierung benötigt und nicht zur Bildung von Radikalen führt [20]. Chloridkonzentrationen über  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  führen zu einer unvollständigen Oxidation des organisch gebundenen Kohlenstoffs [21]. Durch den Bedarf an hochreinem Trägergas und Chemikalien ist dieses DOC-Analyseverfahren nur eingeschränkt für eine Vor-Ort-Analyse anwendbar. Zwar werden tragbare Geräte auf dem Markt angeboten, aber insbesondere der Bedarf und die Lagerung von hochreinem Peroxodisulfat gestalten einen Einsatz in einer umfassenden Feldkampagne schwierig.

### 2.2.3 Erweiterte Oxidationsprozesse

Die beschriebene klassische nasschemische Oxidation kann als ein erweiterter Oxidationsprozess (AOP – engl.: *advanced oxidation processes*) bezeichnet werden. Oftmals werden jedoch Oxidationen, bei denen die in situ Erzeugung hochreaktiver Verbindungen durch Energiezufuhr in Form von elektromagnetischer Strahlung, Ultraschall oder auch eines nicht-thermischen Plasmas realisiert wird, gesondert betrachtet [22]. Hierbei wird zumeist das hochreaktive  $\cdot\text{OH}$ -Radikal gebildet. Auf Grund eines hohen Standardredoxpotentials von  $2,7 \text{ V}$  ( $E^\circ_{(\text{HO}^\bullet/\text{H}^\bullet, \text{H}_2\text{O})}$ ) [23,24] können die meisten organischen Verbindungen über Wasserstoffabstraktion (Gleichung (3)) oder elektrophile Addition (Gleichung (4)) oxidiert werden [25].



Hierbei bezeichnet R einen aliphatischen oder aromatischen Rest. Die dargestellten Produkte sind instabil und zerfallen weiter. Endprodukte sind ebenso wie bei der HTC und der nasschemischen Oxidation  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und gegebenenfalls korrespondierende Mineralsäuren bei der Anwesenheit von Heteroatomen [26]. Mit der UV-Persulfat-Methode und der photokatalytischen Oxidation werden im Folgenden zwei geläufige AOP-Methoden vorgestellt.

UV-Persulfatmethode

Mechanistisch funktioniert die UV-induzierte Peroxodisulfatoxidation genau wie die oben beschriebene klassische nasschemische Reaktion, allerdings erfolgt die Aktivierung der Peroxodisulfatanionen hierbei nicht thermisch, sondern durch UV-Licht [6,27]. Durch die Kombination von  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ - und  $\bullet\text{OH}$ -Radikalen können schwer mineralisierbare Verbindungen effektiver oxidiert werden als bei einer ausschließlich auf  $\bullet\text{OH}$ -Radikalen beruhenden Oxidationsmethode. Begründet ist dies nicht wie oftmals angenommen [23] durch das höhere Standardredoxpotential von 3,1 V ( $E^\circ_{(\text{SO}_4^{\bullet-}/\text{SO}_4^{2-})}$ ) [24], sondern vielmehr durch eine andere Oxidationskinetik [28]. Während die Oxidation durch  $\bullet\text{OH}$ -Radikale vorrangig durch die Addition an Doppelbindungen und durch Wasserstoffabstraktion abläuft, findet bei der Oxidation durch  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -Radikale vorrangig ein direkter Elektronentransfer statt [28]. Im Vergleich zu  $\bullet\text{OH}$ -Radikalen reagieren  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -Radikale langsamer mit natürlichem organischen Material (NOM), aber deutlich schneller mit refraktären, organischen Molekülen [29,30]. Ein großer Nachteil der UV-induzierten Peroxodisulfatoxidation ist die Notwendigkeit eines aufwändigen Ventilsystems, wiederum der Bedarf an hochreinem Peroxodisulfat und die Lagerung dieser Chemikalie. Durch die aufgezählten Nachteile ist eine Anwendung vor Ort nur eingeschränkt möglich.

Photokatalytische Oxidation

Es besteht die Möglichkeit, die UV-induzierte Peroxodisulfatoxidation ergänzend mit einer Photokatalyseinheit zu betreiben [31]. Hierfür wird zusammen mit der UV-Lampe ein  $\text{TiO}_2$ -Halbleiter in die Oxidationszelle integriert [22]. Analog zu Gleichung (5) kann, induziert durch das UV-Licht, ein Elektron angeregt und eine Lücke (h) im Valenzband erzeugt werden [32].



Durch die Adsorption von Wasser und Hydroxidionen an der Halbleiteroberfläche kommt es im Folgenden, wie in Gleichung (6) und (7) dargestellt, zur  $\bullet\text{OH}$ -Radikalbildung [22].



Das Hauptanwendungsgebiet der photokatalytischen Oxidation ist die Onlineüberwachung von Wässern mit sehr niedrigen DOC-Konzentrationen ( $0,3 \dots 1000 \mu\text{g L}^{-1} \text{C}$ ), welche beispielsweise bei Produktionswässern in der Pharmaindustrie benötigt werden [31,33]. Die UV-Durchlässigkeit bei höher belasteten Wässern nimmt ab, was sich nachteilig auf die Radikalbildung und somit ebenfalls nachteilig auf die Effizienz und Genauigkeit auswirkt. Zudem weisen an eine Halbleiteroberfläche gebundene Radikale eine niedrigere Reaktivität auf als freie Radikale. Aus diesen Gründen ist diese Technik nicht für stärker belastete Wässer und die Umweltanalytik im Allgemeinen geeignet [32].

#### 2.2.4 UV-Vis-Spektroskopie und Atomspektrometrie

Neben den Techniken zur vollständigen Oxidation des organisch gebundenen Kohlenstoffs und Quantifizierung des gebildeten  $\text{CO}_2$  kommen auch nicht-destruktive Techniken wie beispielsweise Bestimmungen mittels Messungen im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich (UV-Vis) zum Einsatz. Hierbei wird eine Korrelation zwischen chromophoren Gruppen wie Carbonyl-, Carboxyl- und aromatischen Gruppen und der Konzentration des DOC in der wässrigen Probe aufgestellt [15]. Am zuverlässigsten ist dabei die Messung mittels eines multivariablen Kalibrieralgorithmus, der auf dem kompletten UV-Vis-Spektrum aufbaut. Meist wird allerdings eine vereinfachte Messung bei einer Wellenlänge von 254 nm oder 340 nm durchgeführt [34–36]. Die genutzte Korrelation muss für jede Probenmatrix mittels Abgleich mit einer herkömmlichen Methode wie zum Beispiel der HTC mit mehreren Realwasserproben neu validiert werden [15]. Zudem ist darauf hinzuweisen, dass Substanzen ohne Chromophore nicht mit erfasst werden und es somit zu Minderbefunden kommen kann. Hierdurch ist mit dieser Methode, trotz der erhältlichen portablen Analysegeräte, kein flexibles Vor-Ort-Monitoring möglich.

Die induktiv gekoppelte Plasmaisotopenverdünnungsspektrometrie (ICP-IDMS) hingegen ist sehr unempfindlich gegenüber Schwankungen der Probenmatrix und der



Molekülgröße [16]. Hierbei werden die organischen Substanzen in der wässrigen Probe mittels einer Plasmafackel atomisiert und der Kohlenstoff massenspektrometrisch erfasst. Matrixeffekte können durch interne Standards kompensiert werden. Weniger kostenintensiv ist die optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES). Hierbei wird die Emission der angeregten Kohlenstoffatome und -ionen gemessen. Beide Methoden sind jedoch auf Grund der hohen technisch-instrumentellen Anforderungen nicht für eine Vor-Ort-Analytik geeignet.

### 2.2.5 Elektrochemische Oxidation als Alternative

Bei der elektrochemischen Oxidation unter Nutzung einer Elektrode zur anodischen In-situ-Erzeugung von  $\cdot\text{OH}$ -Radikalen an der Elektrodenoberfläche handelt es sich um ein elektrochemisches AOP-Verfahren [37,38]. Durch die gebildeten  $\cdot\text{OH}$ -Radikale können organische Verbindungen oxidiert werden (vgl. Gleichung (3) und (4)). Auf diesem Prinzip beruhend und unter der Verwendung einer bordotierten Diamantelektrode (BDD) wurde bereits 2008 ein Patent veröffentlicht, in dem die Möglichkeit beschrieben wird, dieses Prinzip zur quantitativen Analyse von Organik in wässrigen Proben zu nutzen [39]. Auf diesem Patent aufbauend wurde 2018 ein weiterführendes Patent veröffentlicht [40]. Beiden Patenten ist jedoch gemein, dass sie keine vollständig ausgeführte Anwendungslösung aufzeigen.

Des Weiteren können die gebildeten  $\cdot\text{OH}$ -Radikale in einer Konkurrenzreaktion zu Sauerstoff reagieren. Der vorliegende Sauerstoff kann in einem weiteren Schritt mit organischen Radikalen reagieren (Gleichung (8)). Organische Radikale entstehen, wie in Gleichung (3) beschrieben, aus der Reaktion von  $\cdot\text{OH}$ -Radikalen mit organischen Substanzen. Eine Wasserstoffabstraktion von einem organischen Rest ( $\text{R}'$ ) führt dann zur Bildung organischer Peroxide (Gleichung (9)) [41].



Die meisten organischen Peroxide sind instabil und zerfallen in kleinere Fragmente [41]. Auf diesem Prinzip basierend wurde von Kounaves und Stroble ein Prototyp

zum Nachweis organischer Verbindungen auf dem Mars beschrieben [42]. Kounaves meldete in diesem Zusammenhang zudem zwei weitere Patente an [43,44]. Für den Prototyp wurde eine BDD-Anode in eine Durchflusszelle eingesetzt und mit einer Stromdichte von  $173 \text{ mA cm}^{-2}$  in 1 %-iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gearbeitet. Innerhalb einer Stunde konnten auf diese Weise verschiedene Modellwässer mit einer DOC-Konzentration zwischen  $80\text{...}130 \text{ mg L}^{-1} \text{ C}$  zu 70...95 % oxidiert werden. Modellwässer mit geringeren DOC-Konzentrationen von  $3,5\text{...}6,0 \text{ mg L}^{-1} \text{ C}$  benötigten wesentlich längere Zeiträume für eine vergleichbare Oxidationsrate.

Auf dem gleichen Prinzip basierend wurde ein Patent von Franaszczuk und Rosario-Canales für einen portablen DOC-Analysator angemeldet [45]. In einer membrangeteilten Zweikammeroxidationszelle unter Verwendung 5 %-iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wurde für Modelllösungen mit einer DOC-Konzentration zwischen  $3\text{...}50 \text{ mg L}^{-1} \text{ C}$  eine gute Linearität erreicht. Ungünstig für umweltanalytische Zwecke erweist sich allerdings die eingebaute Membran auf Grund von zu erwartendem Membran-Fouling. Um beispielsweise ein Fouling der Elektroden zu vermeiden und eine schnelle und effektive Oxidation zu erreichen, greifen Erickson und Willimas [46] auf Wechselspannungen von bis zu 300 V zurück. Ihrer Arbeit liegen die Patente von Kounaves [43,44,46] zu Grunde, die von der antragsstellenden Firma für ein stationäres Laborgerät genutzt wurden [47]. Diese Methodik weist ein hohes Potential auf, muss für eine Vor-Ort-Analytik jedoch noch weiterentwickelt und optimiert werden.

### 2.2.6 $\text{CO}_2$ -Detektion

Da die gängigen DOC-Analyse-Methoden auf die vollständige Oxidation der organischen Verbindungen setzen, muss anschließend eine quantitative Bestimmung des produzierten  $\text{CO}_2$  erfolgen. Die Bestimmung geschieht zumeist in der Gasphase. Hierfür wird in den meisten Fällen auf einen nichtdispersiven Infrarotdetektor (NDIR) zurückgegriffen [6]. Die Technik des NDIR basiert auf der Kombination eines Infrarot-(IR)-Breitbandstrahlers mit einem selektiven optoakustischen Detektor [22]. Das Analysegas durchströmt eine Durchflussküvette und absorbiert seiner Zusammensetzung entsprechend einen Teil der IR-Strahlung. Der abgeschwächte IR-Strahl trifft anschließend auf eine mit dem Analysegas gefüllte Zelle. Hier absorbiert der Analyt

aus dem abgeschwächten IR-Strahl selektiv seine charakteristischen Wellenlängen entsprechend seines Absorptionsspektrums. Durch die Absorption angeregt beginnen die Moleküle zu schwingen, bevor sie mittels Stößen strahlungslos in den Grundzustand zurückkehren. Die in der Kammer entstehenden Druckschwankungen können durch ein Mikrophon in elektrische Wechsellspannung konvertiert und auf diese Weise gemessen werden. Eine hohe Konzentration von Wasserdampf kann zu einer Verfälschung des Messergebnis führen. [48,49]. Aus diesem Grund sollte das Analysegas vor der Messung vollständig getrocknet werden. Üblicherweise geschieht dies unter Nutzung eines Peltierelements (vgl. Kapitel 5.5.3). Des Weiteren ist eine Entfernung von elementaren Halogenen zwingend erforderlich, da diese zu einer Korrosion im Detektor und einem damit einhergehenden Empfindlichkeitsverlust führen [50].

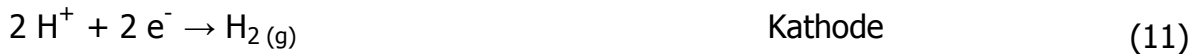
Eine Alternative zur NDIR-Messung stellt die  $\text{CO}_2$ -Messung in wässriger Phase dar [31]. Vorteilhaft hierbei ist die fehlende Notwendigkeit der Gastrocknung [6]. Bei der konduktometrischen Bestimmung wird das gebildete  $\text{CO}_2$  über eine gaspermeable Membran in einen separaten Wasserkreislauf überführt. Das gelöste  $\text{CO}_2$  dissoziiert in  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{H}_3\text{O}^+$  und wird über die Änderung der Leitfähigkeit gemessen. Anschließend werden die Ionen mittels eines Ionensuppressors entfernt. Die dabei eingesetzte Membran erweist sich bei der Arbeit mit Realwasserproben jedoch auf Grund von Foulingprozessen als ungünstig. Ebenfalls unabhängig von der Gastrocknung ist eine coulometrische Bestimmung des gebildeten  $\text{CO}_2$  [6]. Hierbei werden elektrochemisch Hydroxidionen erzeugt und auf diese Weise das gesamte gebildete  $\text{CO}_2$  durch Titration erfasst. Nachteilig ist jedoch eine Begrenzung durch die Probenmenge und die Empfindlichkeit. Seltener werden auch Chemolumineszenz [51,52], Restgasanalyse-massenspektrometrie [42] und  $\text{CO}_2$ -selektive Membran-pH-Elektroden [4] zur  $\text{CO}_2$ -Bestimmung eingesetzt. Im Vergleich zu allen vorgestellten Bestimmungsmethoden kann die NDIR-Detektion als robuste und zuverlässige Variante zur  $\text{CO}_2$ -Bestimmung beschrieben werden. Diese Art der Detektion ist derzeit am geläufigsten und erscheint auch für die Anwendung in einem portablen Gerät zur Vor-Ort-Messung im Feld am geeignetsten.

## 2.3 Grundbegriffe der Elektrochemie

### 2.3.1 Elektrolyse

Das Einleiten von elektrischer Energie in einen elektrochemischen Reaktor, bestehend aus zwei Elektroden und einem Elektrolyt, kann zum Ablauf einer Elektrolyse führen [53]. Im Allgemeinen erfolgt hierbei eine Umkehrung der in einem galvanischen Element ablaufenden Prozesse [54]. Hierbei übernimmt der Elektrolyt den Ladungstransport zwischen Anode und Kathode [55]. Durch das Aufbringen von elektrischer Energie wird eine Redoxreaktion erzwungen. Die an den Elektroden ablaufenden Prozesse führen typischerweise zu Reaktionen wie dem Abscheiden und Auflösen von Feststoffen, Gasentwicklung oder auch der Bildung neuer Substanzen. Im Folgenden wird dieser Prozess und die ihn beeinflussenden Faktoren am Beispiel der Elektrolyse von Wasser in einer ungeteilten Zelle diskutiert.

Die Autoprotolyse von Wasser führt in wässrigen Lösungen vereinfacht zu der Bildung von  $\text{OH}^-$  und  $\text{H}^+$ . Diese Ionen können durch Elektrolysereaktionen an den Elektroden zu Sauerstoff und Wasserstoff umgesetzt werden [56]:



Das sich einstellende Gleichgewichtspotential  $E_{\text{eq}}$  kann durch die Nernst'sche Gleichung beschrieben werden [57]:

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{Red/Ox}}^{\circ} + \frac{R T}{z F} \times \ln \frac{a_{\text{Ox}}^{\nu_{\text{Ox}}}}{a_{\text{Red}}^{\nu_{\text{Red}}}} \quad (13)$$

Hierbei beschreibt  $E_{\text{Red/Ox}}^{\circ}$  das Standardpotential der Redoxreaktion,  $R$  die allgemeine Gaskonstante,  $T$  die Temperatur in Kelvin,  $z$  die Zahl der beteiligten Elektronen,  $F$  die Faraday-Konstante,  $\nu$  den stöchiometrischen Koeffizienten und  $a$  die Aktivität der reduzierten bzw. oxidierten Form.

Ohne das Anlegen eines Stromes, bildet sich in einem solchem System ein Potential zwischen Anode und Kathode aus [53]. Die Potentialdifferenz wird durch die Klemm-

spannung  $U_{kl}$  beschrieben, welche in diesem idealen Fall der Zellspannung  $U$  entspricht [57]:

$$U_{kl} = E_{eq, Anode} - E_{eq, Kathode} = U \quad (14)$$

Durch das Anlegen einer genügend hohen Spannung, kann in einem solchen System eine Elektrolysereaktion gestartet werden [58]. Hierfür muss die angelegte Gleichspannung höher sein als die des galvanischen Elements [55]. Diese lässt sich für die beschriebene Bildung von Wasserstoff und Sauerstoff in einem idealen System durch die Differenz der Standardredoxpotentiale nach Gleichung (14) berechnen:

$$U_{kl} = E_{eq, Anode} - E_{eq, Kathode} = 1,23 \text{ V} - 0 \text{ V} = 1,23 \text{ V} \quad (15)$$

In einem realen System startet die Elektrolyse jedoch erst bei höheren Klemmspannungen. Die dadurch entstehende Differenz zwischen  $U_{kl}$  und  $U$  wird als Überspannung  $\eta$  bezeichnet. Die Überspannung setzt sich aus der Durchtrittsüberspannung  $\eta_a$ , der Widerstandsüberspannung  $\eta_w$  und der Diffusionsüberspannung  $\eta_d$  zusammen [53]:

$$\eta = U_{kl} - U = \eta_a + \eta_w + \eta_d \quad (16)$$

Die vom Ladungsträger benötigte Aktivierungsenergie zum Durchtritt der Phasengrenze von Elektrolyt zur Elektrode bestimmt die Durchtrittsüberspannung [53]. Die benötigte Aktivierungsenergie ist vom Material der Elektrode abhängig und kann durch die Wahl eines geeigneten Elektrodenmaterials beeinflusst werden [59]. Die Widerstandsüberspannung hingegen ist hauptsächlich vom elektrischen Widerstand des Elektrolyten und der Gesamtstromstärke abhängig [53]:

$$\eta_w = I \times R \quad (17)$$

Nach dem ersten Faraday'schen Gesetz (Gleichung (18)) ist der Ladungseintrag  $Q$  proportional zur produzierten Stoffmenge  $n$  beziehungsweise nach Gleichung (19) proportional zur angelegten Stromstärke  $I$  [60]:

$$Q = n \times z \times F \quad \text{1. Faraday'sches Gesetz} \quad (18)$$

$$Q = I \times t \quad (19)$$

Daraus resultierend wäre eine möglichst hohe Stromstärke anzustreben, um in kurzer Zeit  $t$  eine große Stoffmenge an  $H_2$  und  $O_2$  zu produzieren:

$$n \sim \int_0^t I \times dt \quad (20)$$

Dies kann im entsprechenden System durch eine Steigerung der Klemmspannung erreicht werden. In diesem Fall gewinnt die Diffusionsüberspannung an Bedeutung. Durch den erhöhten Umsatz der Edukte an der Elektrodenoberfläche nimmt die lokale Konzentration stark ab. Resultierend ist die Abhängigkeit vom Transport der Edukte aus dem Elektrolyten zur Elektrodenoberfläche, dies geschieht durch Diffusion, Konvektion und Migration [58]. In einem Zustand, in dem die Edukte an der Elektrodenoberfläche schneller reagieren als sie nachgeliefert werden, führt eine weitere Erhöhung der Spannung zu keiner signifikanten Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit und der Zustand ist transportkontrolliert [58]. Die Klemmspannung der Wasserelektrolyse liegt typischerweise zwischen 1,5...1,75 V [56].

### 2.3.2 Elektrodenmaterialien

Elektrodenmaterialien, die für das beschriebenen elektrochemische AOP-Verfahren Verwendung finden, können prinzipiell in zwei Gruppen eingeteilt werden, dies sind aktive und inaktive Elektroden [38]. Aktive Elektroden werden als gute Elektrokatalysatoren beschrieben, an deren Oberfläche gelöste Stoffe adsorbieren und durch Elektronentransfer oxidiert oder reduziert werden können. Diese Art von Elektroden weist eine geringe Überspannung gegenüber der Sauerstoffbildung auf. Elektrodenmaterialien, die dieser Gruppe zuzuordnen sind, sind beispielsweise Graphitelektroden oder auch Titanelektroden, überzogen mit einer Platin-, Iridiumoxid- ( $\text{IrO}_2$ ) oder Rutheniumoxidschicht ( $\text{RuO}_2$ ) [41]. Elektroden mit einer Mischoxidbeschichtung aus den genannten Materialien werden ebenfalls verwendet (MOX-Elektroden). Im Gegensatz zu den aktiven Elektroden besitzen die inaktiven Elektroden, wie der Name bereits beschreibt, keine aktiven Adsorptionsplätze für gelöste Stoffe. Daraus resultierend entsteht eine hohe Überspannung gegenüber der Sauerstoff- bzw. Wasserstoffbildung. Zu dieser Gruppe zählen beispielsweise Bleioxid- ( $\text{PbO}_2$ ), Zinnoxid- ( $\text{SnO}_2$ ) oder auch bordotierte Diamant-(BDD)-Elektroden [61]. BDD-Elektroden weisen, wie im Folgenden beschrieben, eine Reihe von Vorteilen gegenüber den traditionellen Elektrodenmaterialien auf. Die Elektroden als zentrales Element der Elektrolysezelle beeinflussen die ablaufenden Prozesse maßgeblich. Aus diesem Grund sollten die Materialien entsprechend der vorliegenden Problemstellung gewählt werden, wobei sich ein Vergleich mit empirischen Daten empfiehlt. Kriterien bei der Auswahl sollten eine hohe mechanische Stabilität, die Leitfähigkeit, die Lebenszeit, Inertheit und eine ausreichende Selektivität für die gewünschte Reaktion sein [58].

Die Herstellung von BDD-Elektroden erfolgt per chemischer Gasphasenabscheidung aus einem  $\text{H}_2/\text{CH}_4$ -Gasgemisch, welches geringe Konzentrationen an Diboran enthält [62]. Aus dem vorhandenen Wasserstoff werden an über 2000 °C heißen Heizdrähten Wasserstoffradikale gebildet, diese reagieren mit Methan zu Methylradikalen [63,64]. Auf diesem Weg kann im Folgenden eine bordotierte Diamantschicht auf Silizium- oder Niobiumsubstraten abgeschieden werden [62]. Undotierter Diamant ist auf Grund einer großen Bandlücke (5,45 eV) nicht elektrisch leitend [65]. Eine Bordotierung mit einer Borkonzentration über  $3 \times 10^{20}$  Atomen pro  $\text{cm}^3$  führt zu einer für

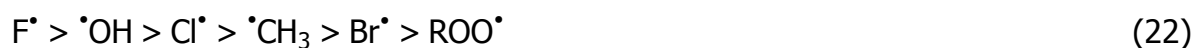
Elektroden ausreichenden Leitfähigkeit [66,67]. BDD-Elektroden weisen eine hohe Inertheit in einem breiten Potentialfenster auf, dies trifft auch auf besonders aggressive Medien wie 0,1 M Fluorwasserstoff [68] oder heiÙe Phosphorsäure [69,70] zu. Zudem weisen die inaktiven Oberflächen der BDD-Elektroden [71] eine geringe Adsorption gegenüber Molekülen in Lösung auf und erweisen sich aus diesem Grund effektiv gegen Belagbildung und Foulingprozesse [72]. Im Gegensatz zu konventionellen Elektrodenmaterialien kommt es bei BDD-Elektroden zu einer Unterdrückung von oberflächlichen Oxidbildungs- und Reduktionsreaktionen. Aus diesem Grund weisen BDD-Elektroden eine äußerst lange Lebenszeit auf [65,73]. Bei hoher Reinheit des Diamantfilms weisen BDD-Elektroden mit 3,5 V außerdem ein ungewöhnlich breites elektrochemisches Fenster (-1,2...2,3 V, gegen die Standardwasserstoffelektrode (SHE)) auf. Das elektrochemische Fenster beschreibt den Potentialbereich einer Elektrode, in dem es in einer wässrigen Lösung bei der Elektrolyse weder zur Produktion von Wasserstoff noch Sauerstoff kommt. Dies ermöglicht die effektive In-situ-Synthese von  $\cdot\text{OH}$ -Radikalen und unterscheidet die BDD-Elektroden maßgeblich von herkömmlichen Elektrodenmaterialien wie Platin oder Metalloxidlegierungen [65]. Zusammenfassend bedeutet dies, dass BDD-Elektroden für ein AOP-Verfahren in saurem Medium eine schlüssige Wahl darstellen.

### 2.3.3 Prinzip der elektrochemischen Oxidation mit einer BDD-Elektrode

Wird eine BDD-Elektrode als Anode eingesetzt, ermöglicht die hohe Überspannung gegenüber der Sauerstoffentwicklung eine effektive Bildung von  $\cdot\text{OH}$ -Radikalen durch die Zersetzung von Wasser:



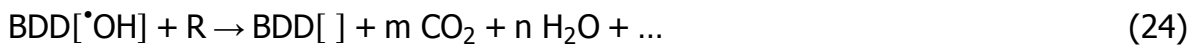
$\cdot\text{OH}$ -Radikale sind unselektive und extrem reaktive Radikale [74]. Aus diesem Grund weisen sie in einer wässrigen Matrix eine sehr kurze Lebensdauer auf [24]. Empirisch bestimmte Reaktionsgeschwindigkeiten zeigen, dass  $\cdot\text{OH}$ -Radikale nach Fluorradikalen die höchste relative Reaktivität aufweisen:





Auf Grund der kurze Lebensdauer der  $\cdot\text{OH}$ -Radikale und ihrer Bildung direkt an der Oberfläche der Anode ist die Oxidationsgeschwindigkeit abhängig vom Transport der organischen Verbindungen aus dem Flüssigkeitsbulk zur Anodenoberfläche [75]. Während der Elektrolyse kann es zu konkurrierenden Nebenreaktionen wie beispielsweise der Rekombination von  $\cdot\text{OH}$ -Radikalen zu Wasserstoffperoxid kommen. Aus diesem Grund ist die Effizienz und Stromausbeute der Oxidation signifikant von dem Stofftransportkoeffizienten, der Konzentration der organischen Stoffe an der Elektrodenoberfläche und der Stromdichte abhängig [37].

Unter bestimmten Bedingungen können gelöste organische Verbindungen in wässrigen Matrices vollständig durch  $\cdot\text{OH}$ -Radikale oxidiert werden. Die Oxidation zu  $\text{CO}_2$  erfolgt jedoch nicht direkt, sondern vielmehr über Reaktionszwischenprodukte [75]. In der Literatur wurden hierfür bereits schlüssige Mechanismen vorgeschlagen [41,76,77]:



In einem ersten Schritt erfolgt die In-situ-Bildung der  $\cdot\text{OH}$ -Radikale. Die gebildeten  $\cdot\text{OH}$ -Radikale stehen weitestgehend für weitere Reaktionen zur Verfügung, da die  $\cdot\text{OH}$ -Radikale nur sehr schwach an der Oberfläche der Anode adsorbieren [78]. Durch die  $\cdot\text{OH}$ -Radikale wird anschließend die organische Substanz R zu Kohlenstoffdioxid und Wasser abgebaut.

Als Konkurrenz zum Abbau der organischen Verbindungen kann an der Anode durch die Entladung der  $\cdot\text{OH}$ -Radikale ebenfalls Sauerstoff gebildet werden:



#### 2.3.4 Kinetik der elektrochemischen Oxidation

Für die kinetische Beschreibung des Abbaus von organischen Substanzen in einer elektrochemischen Zelle existieren bereits theoretische Modelle [77]. Für die Kinetik spielt die Grenzstromdichte  $j_{\text{lim}}$  eine entscheidende Rolle. Diese ist abhängig von der

Konzentration der organischen Substanzen  $c$ , des Stofftransportkoeffizienten  $k_m$ , der Elektrodenanzahl  $n$  und der Faraday-Konstante:

$$j_{lim} = n \times F \times k_m \times c \quad (26)$$

Prinzipiell können unter galvanostatischen Bedingungen, das heißt bei konstantem Stromfluss, zwei kinetische Verläufe beschrieben werden. Ist die erzeugte Stromdichte kleiner als die Grenzstromdichte, führt dies zu einer stromkontrollierten Reaktion. In diesem Fall kommt es zur Bildung von Intermediaten. Hierbei kann eine hohe Stromeffizienz erreicht werden. Die Konzentration der organischen Substanzen nimmt konstant mit der Zeit ab und es entsteht ein linearer Kurvenverlauf. Wird die erzeugte Stromdichte hingegen größer als die Grenzstromdichte gewählt, führt dies zu einer stofftransportkontrollierten Reaktion. In diesem Fall kommt es zu einer vollständigen Oxidation der organischen Substanzen, wobei Nebenreaktionen nicht ausgeschlossen sind. Ein Beispiel hierfür ist die zuvor beschriebene Bildung von Sauerstoff, wodurch die Stromausbeute verringert wird. Die Abnahme der Konzentration folgt in diesem Fall einem exponentiellen Verlauf. Durch die Wahl der Stromdichte kann somit die Stromausbeute, die Geschwindigkeit der Oxidation der organischen Substanzen und das Auftreten von Nebenreaktionen effektiv gesteuert werden [37].

Der kinetische Verlauf des Abbaus organischer Substanzen (R) mittels  $\cdot\text{OH}$ -Radikalen kann mit einem Geschwindigkeitsgesetz folgendermaßen beschrieben werden:

$$r = -k \times [\cdot\text{OH}] \times [\text{R}] \quad (27)$$

Hierbei beschreibt  $k$  die Geschwindigkeitskonstante der ausgewählten Reaktion. Liegt ein Reaktant zeitlich unabhängig im hohen Überschuss vor, kann dessen Konzentration als quasi-konstant angesehen werden und in die Geschwindigkeitskonstante aufgenommen werden:

$$r = -k' \times [\text{R}] \quad \text{mit } k' = k \times [\cdot\text{OH}]_0 \quad (28)$$

Das so beschriebene Gesetz wird als Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung bezeichnet [79]. Zahlreiche Verweise in der Literatur verwenden diese Art der kinetischen Auswertung von elektrochemischen DOC-Abbaukurven, unter der Annahme

einer stationären Konzentration an  $\cdot\text{OH}$ -Radikalen unter galvanostatischen Bedingungen [80–88].

Durch das halblogarithmische Auftragen kann die Geschwindigkeitskonstante pseudoerster Ordnung wie folgt bestimmt werden:

$$c = c_0 \times e^{-kt} \quad (29)$$

$$\ln \frac{c_0}{c} = -k \times t \quad (30)$$

Aus dem Anstieg der Geraden kann im Folgenden die Geschwindigkeitskonstante der Oxidation bestimmt werden [89]. Weiterführend kann die Konzentration der Substanzen gegen die volumenspezifische Ladung  $Q_V$  aufgetragen werden. Diese beschreibt die pro Volumeneinheit  $V$  des Elektrolyten eingebrachte Ladung in Abhängigkeit von der Stromstärke und der Elektrolysezeit:

$$Q_V = \frac{I \times t}{V} \quad (31)$$

Die volumenspezifische Ladung ist die wichtigste Prozessvariable für die elektrolytische Erzeugung von  $\cdot\text{OH}$ -Radikalen. Folglich ist die Oxidation der organischen Substanzen ebenfalls abhängig von der eingebrachten Ladung und es ist sinnvoll, diesen Parameter in die Berechnung einzubeziehen:

$$\ln \frac{c_0}{c} = -k_t \times t = -k_t \times Q_V \times \frac{V}{I} = -k_Q \times Q_V \quad (32)$$

Auf Grundlage dieser Zusammenhänge konnten die in dieser Arbeit durchgeführten Abbaueersuche ausgewertet und verglichen werden.

### **3 Zielstellung der durchgeführten Untersuchungen**

Wie einleitend erläutert, ist die zeitlich und örtlich hoch aufgelöste Überwachung der Wasserqualität im Umweltmonitoring und zur Beurteilung von Wasseraufbereitungsprozessen von hoher Bedeutung. Dies gilt insbesondere für Gebiete mit einer schwach ausgebauten Laborinfrastruktur. Diese analytische Aufgabe ist nicht allein durch Einzelstoffanalytik zu realisieren. Effektiver und kostengünstiger kann dies durch die Nutzung von Summenparametern wie dem DOC realisiert werden. Etablierte Verfahren wie die HTC, die klassische nasschemische Oxidation oder absorptionsspektrometrische Methoden können hierbei nur begrenzt eingesetzt werden. Notwendig ist eine Bestimmungsmethode, die unabhängig von Laborinfrastrukturen, hochreinen Chemikalien bzw. Trägergasen und robust gegenüber einer variierenden Probenmatrix ist.

Im Rahmen dieser Arbeit soll gezeigt werden, dass eine Vor-Ort-Bestimmung des DOC mittels elektrochemischer Oxidation möglich ist. Hierzu wird eine miniaturisierte Elektrolysezelle zur In-situ-Produktion von Oxidationsmitteln wie  $\cdot\text{OH}$ - und  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ -Radikalen eingesetzt. An Hand einer Literaturlauswertung soll gezeigt werden, dass sich hierfür auf Grund der speziellen Materialeigenschaften im besonderen Maße BDD-Elektroden eignen. Die elektrochemische Oxidation des DOC wird von einer Vielzahl an unterschiedlichen Parametern beeinflusst. Im Rahmen der Arbeit sollen alle maßgeblichen verfahrenstechnischen und hydrochemischen Parameter unabhängig voneinander untersucht und anschließend für den vorliegenden Zweck optimiert werden. Nach Untersuchung der grundlegenden Parameter und Verständnis des zu Grunde liegenden Prozesses soll ein an Feldbedingungen angepasster portabler Prototyp aufgebaut und erprobt werden. Hierfür wird eine technische Optimierung des Aufbaus vorgenommen.

Für die Eignung als portables Vor-Ort-Analysegerät soll der Prototyp eine kompakte und robuste Bauweise aufweisen. Die zugehörige Bestimmungsmethode soll eine für die Umweltanalyse ausreichende Bestimmungsgrenze und eine möglichst geringe Streuung der Messwerte, unabhängig von der Probenmatrix, aufweisen. Nach einer DIN-konformen Validierung der Methodik soll ein Feldeinsatz des Prototyps durchgeführt werden, um dessen praktische Einsatzbereitschaft zu überprüfen. Der

Feldeinsatz des Prototyps wird in einem laufenden Umweltmonitoring in Nordindien im Rahmen des Verbundprojektes NIRWINDU erfolgen. Abschließend soll anhand der vor Ort gewonnenen DOC-Daten die Effizienz der beprobten Uferfiltrationsstandorten bewertet werden.

## 4 Material und Methoden

### 4.1 Laboruntersuchungen

#### 4.1.1 Aufbau der Elektrolysezelle

Die Versuche zur Oxidation des DOC in wässrigen Probe erfolgten in einer ungeteilten, galvanostatisch betriebenen Elektrolysezelle in Sandwichbauweise. Der generelle Aufbau der Elektrolysezelle ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Zellvolumen und Elektrodenabstand wurden durch einen zwischen den Elektroden liegenden Teflonabstandhalter definiert, die Elektroden selbst dienten als Zellwände. Während der Versuche wurde der Ausschnitt (Abbildung 4.1, G4) des Abstandshalters in Form und Größe variiert. Hier dargestellt ist die abschließend verwendete Form des Abstandshalters. Falls nicht anderes angegeben, wurden eine BDD-Elektrode der Firma DiaCCon auf Niobiumbasis als Anode und eine Edelstahlkathode ( $\text{Fe/Cr}_{18}\text{Ni}_{10}$ , Fa. chemPUR) verwendet. Die elektrische Kontaktierung der Elektroden erfolgte durch außen anliegende Edelstahlkontaktplatten, welche mit einem Stromversorgungsgerät (Typ 3231.1, Fa. Statron) verbunden waren. Als Zellgehäuse dienten anfangs PVC- und später Aluminiumblöcke mit aufgesetzten Profilkörpern und handelsüblichen PC-Ventilatoren zur Ableitung der entstehenden Reaktionswärme.

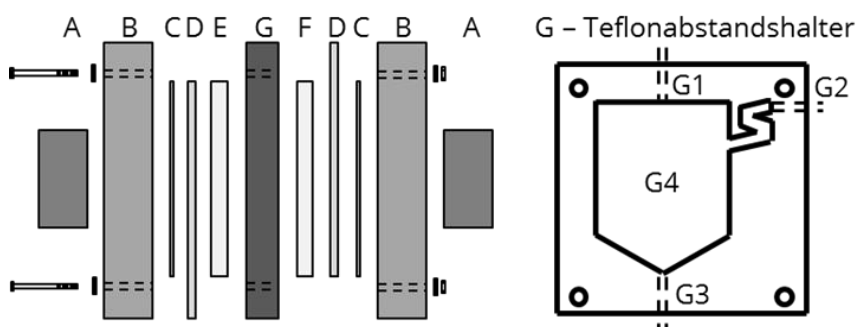


Abbildung 4.1: Aufbau der ungeteilten Elektrolysezelle (A: Ventilator; B: Aluminiumhülle; C: Wärmeleitende Isolierschicht; D: Kontaktplatte; E: BDD-Anode; F: Kathode; G: Teflonabstandshalter; G1: Probeneinlass; G2: Gasausgang; G3: Probenauslass; G4: Reaktionsraum).

#### **4.1.2 Aufbau des DOC-Analysators**

Durch den Gasausgang (Abbildung 4.1, G2) der Elektrolysezelle strömte das Gasgemisch über eine Teflonschlauchverbindung in die Gastrocknung, -reinigung und -detektion. Das Gasgemisch setzt sich aus dem Analysegas Kohlenstoffdioxid, den in der Elektrolyse erzeugten Gasen Wasserstoff und Sauerstoff (internes Trägergas) und optional aus extern zugeführten Trägergas zusammen. Die Trocknung erfolgte im Allgemeinen in drei Schritten. Zuerst gelangte das Gasgemisch in einen Siphon, anschließend in einen passiven Trocknungsschlauch (ME-110-12, Fa. Perma Pure) und zum Schluss strömte es wahlweise durch eine Trockensäule, gefüllt mit  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  (k. A., Fa. Eltra) oder eine Schwefelsäurewäsche. Das trockene Gasgemisch wurde zur Entfernung von Halogenen über einen Kupferscrubber geleitet. Als Detektor diente ein nichtdispersiver Infrarotdetektor (NDIR, Fa. AIDE). Als letztes Element passierte das Gasgemisch einen Schwebekörper-Durchflussmesser zur Bestimmung des Volumenstromes. Zusätzlich kam während der durchgeführten Laborversuche ein elektronischer Durchflussmesser (MKS PR-3000, Fa. MKS Instruments) zum Einsatz. Die Auswertung erfolgte über eine separat angeschlossene Recheneinheit. Der Laboraufbau ist in Abbildung 4.2a dargestellt, in Abbildung 4.2b ein aus dieser Arbeit resultierender tragbarer Prototyp (DIATOC I).

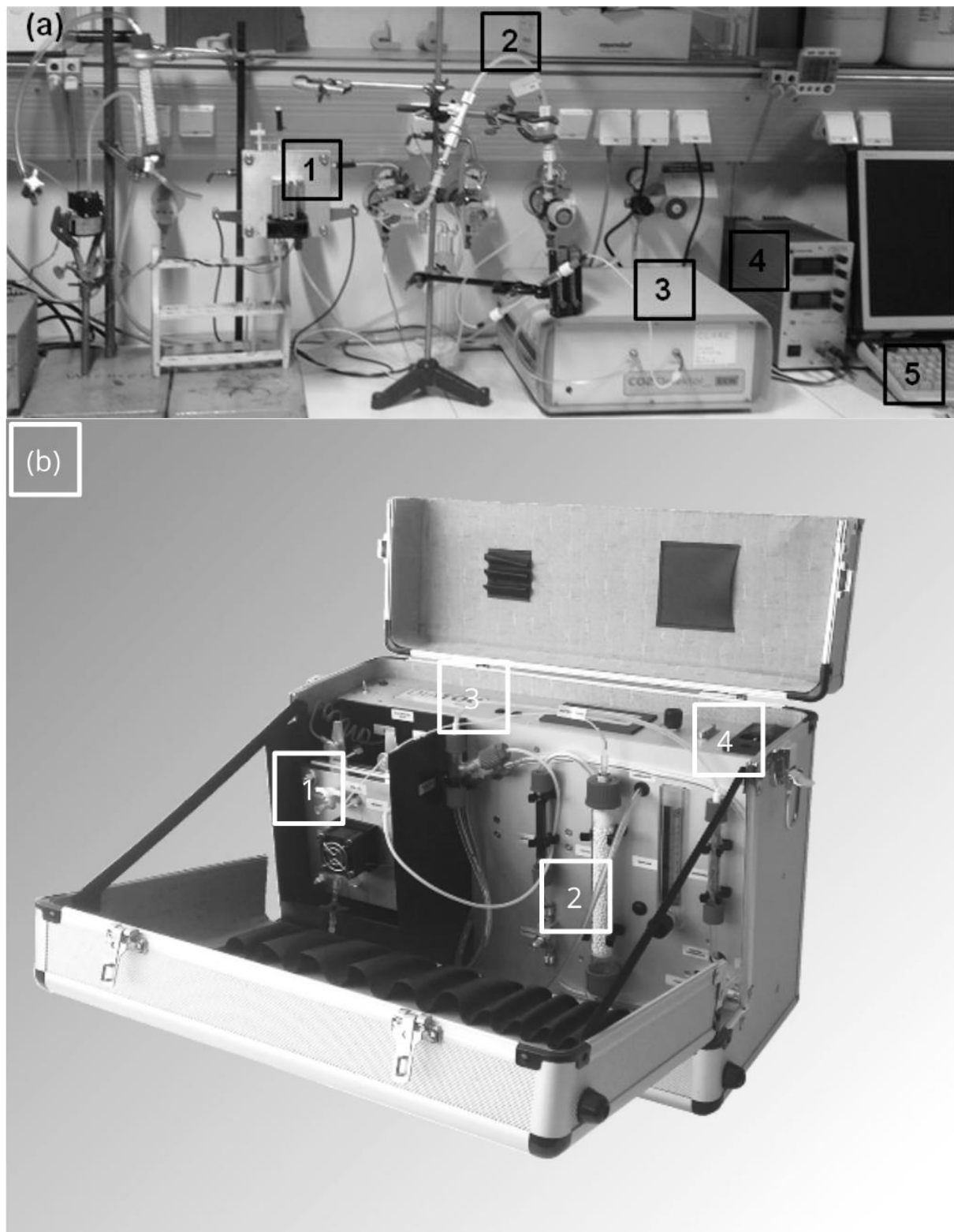


Abbildung 4.2: (a) Laboraufbau; (b) DIATOC I; (1) Elektrolysezelle, (2) Gasaufbereitung, (3) Detektor, (4) Stromversorgung, (5) Auswerteeinheit.



Für einen Einsatz im Feld wurden abweichend vom Laboraufbau mehrere Modifikationen vorgenommen. Der Elektrolysezelle wurde, wie in Abbildung 4.3 dargestellt, eine Membranpumpe vorgeschaltet (PMM1020-NMP830, Fa. KMF). Die mit dieser Pumpe geförderte Umgebungsluft wurde über ein Filtersystem, bestehend aus Atemkalk (Sherasorb, Fa. Intersurgical) und Aktivkohle (Fa. VWR), für die Entfernung von Kohlenstoffdioxid und flüchtigen organischen Stoffen geleitet. Anschließend wurde das externe Trägergas, über einen Durchflussregler zur Einstellung des Volumenstromes, in die Elektrolysezelle überführt. Das auf diese Weise produzierte externe Trägergas wurde zum Austreiben des anorganischen Kohlenstoffs aus der wässrigen Probe und situationsbedingt zum unterstützenden Transport des Analysengases genutzt. Zusätzlich wurde der portable Prototyp mit einer Proben- bzw. Säuredosierung über ein Sechs-Wege-Ventil und einer Kolbenhubpipette ausgestattet. In Anbetracht der Möglichkeit von hohen Luftfeuchten im Feld wurde zusätzlich eine optionale Säurewäsche mit Schwefelsäure (95 %, Fa. VWR) zur Trocknung integriert. Die schematische Skizze in Abbildung 4.3 bildet den Aufbau des zweiten, weiterentwickelten Prototyps (DIATOC II) ab.

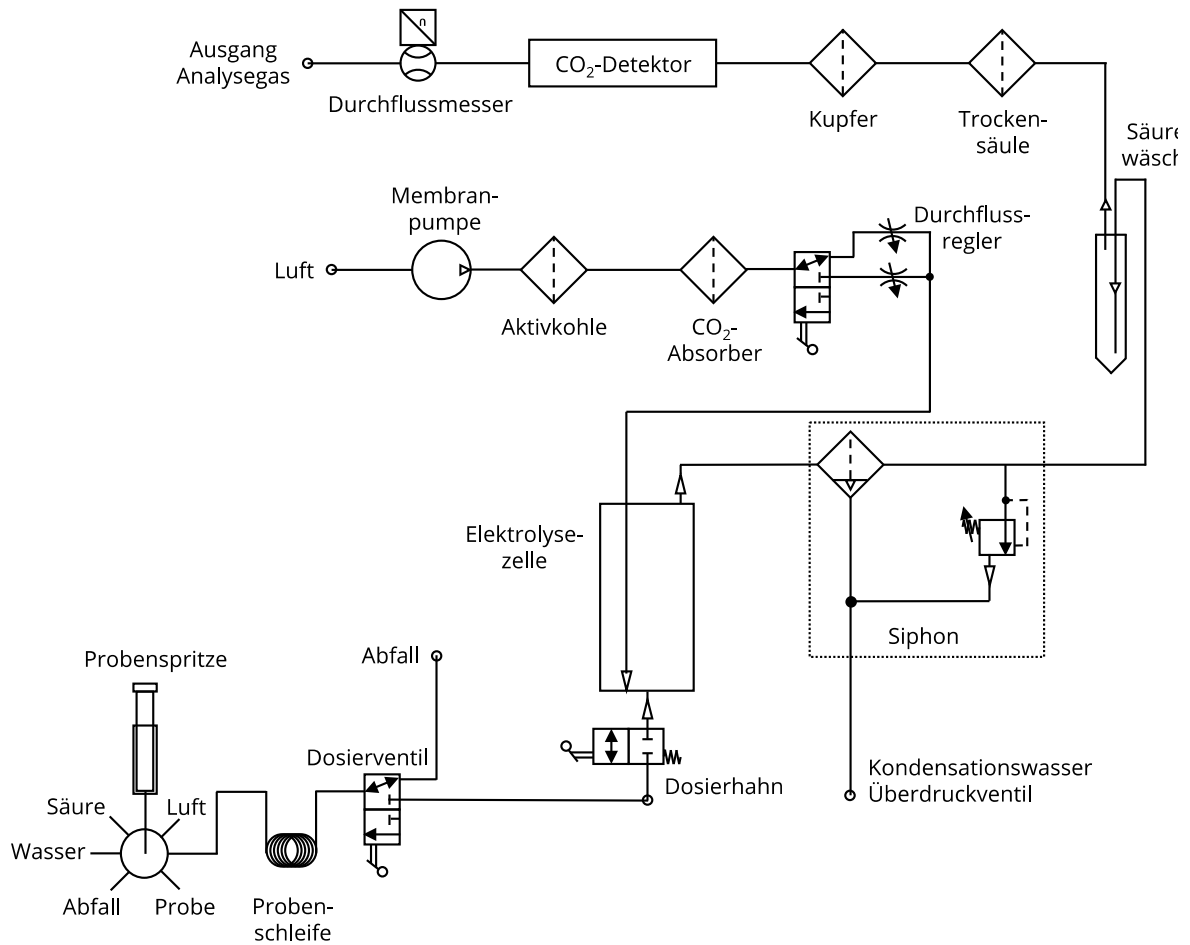


Abbildung 4.3: Aufbauskitze des zweiten Prototyps des portablen DOC-Analysators (DIATOC II).

### 4.1.3 Entwicklung und Optimierung

Mit Hilfe des Laboraufbaus wurden systematische Versuche zur Entwicklung und Optimierung des DOC-Analysators durchgeführt. Untersucht wurden verfahrenstechnische und hydrochemische Parameter. Für diese Untersuchungen wurden DOC-Abbauversuche durchgeführt, deren Durchführung in Kapitel 4.1.4 erläutert werden.

#### Verfahrenstechnische Parameter

Im Verlauf der Arbeit wurde der Einfluss verschiedener verfahrenstechnischer Parameter untersucht. Am Anfang stand die Untersuchung zum Einfluss der Zellgeometrie der Elektrolysezelle auf den DOC-Abbau. Die Zellgeometrie kann dargestellt werden mit Hilfe der Zellkonstante  $D$ . Die Zellkonstante ist definiert als das Verhältnis des Elektrodenabstandes  $d$  und der aktiven Elektrodenoberfläche  $A_A$ :

$$D = \frac{d}{A_A} \quad (33)$$

Der Elektrodenabstand wurde durch eine Variation der Dicke des Teflonabstandshalter eingestellt ( $d = 0,2 \dots 0,6$  cm). Bei einer konstanten aktiven Elektrodenoberfläche von  $12,5 \text{ cm}^2$  ergab dies Zellkonstanten zwischen  $0,016 \dots 0,048 \text{ cm}^{-1}$ . Um die aktive Elektrodenfläche konstant zu halten, wurden diese Versuche mit unterschiedlichen Probenvolumina  $V_S$  im Bereich  $2,5 \dots 7,5$  mL durchgeführt. In weiteren Versuchen wurde der Einfluss der Stromstärke  $I$  auf den DOC-Abbau untersucht. Die Stromstärke wurde zwischen  $0,5 \dots 6,0$  A variiert, woraus bei einer aktiven Elektrodenfläche von  $12,5 \text{ cm}^2$  Stromdichten  $j$  von  $0,04 \dots 0,48 \text{ A cm}^{-2}$  resultierten.

Anschließend wurde die In-situ-Produktion des internen Trägergases untersucht. Zu-

$$j = \frac{I}{A_A} \quad (34)$$

sammen mit einer Variation der Stromstärke wurde ebenfalls der Einfluss des pH-Wertes auf die Produktion des Elektrolysegases untersucht.

Wie im Kapitel 2.3.2 beschrieben, eignen sich im besonderen Maße BDD-Elektroden für den hier untersuchten Prozess. Die Eigenschaften der BDD-Elektroden hängen

direkt vom Herstellungsprozess ab und können die Erzeugung von  $\cdot\text{OH}$ -Radikalen und somit den Abbau des DOC in der wässrigen Probe maßgeblich beeinflussen. Aus diesem Grund wurden unterschiedliche BDD-Elektroden auf ihre Eignung für die DOC-Analytik untersucht. Falls nicht anders angegeben wurden Diamantelektroden auf Niobiumbasis der Firmen DiaCCon (BDD-D) und Condias (BDD-C) für die Abbauversuche verwendet. In weiteren Untersuchungen wurde ein besonderes Augenmerk auf die Schichtdicke der Diamantschicht und deren Kristallinität gelegt. Hierbei kamen BDD-Elektroden auf Graphitbasis beschichtet mit Siliciumcarbid ( $\text{SiC}$ ) mit Schichtdicken zwischen 16...18  $\mu\text{m}$  und Kristallinitäten mit einem mittleren Korndurchmesser von 0,12...2,16  $\mu\text{m}$  zum Einsatz. Weiterhin wurden mit Stahl ( $\text{Fe/Cr}_{18}\text{Ni}_{10}$ , Fa. chemPUR), Titan (Fa. chemPUR) und BDD (Fa. Condias) verschiedene Kathodenmaterialien getestet.

### Hydrochemische Parameter

In einem zweiten Versuchsblock wurde der Einfluss wichtiger hydrochemischer Parameter untersucht. Zur Herstellung des Grundelektrolyten und zur Einstellung von pH und Leitfähigkeit wurden Salpeter- (65 %, p. a., Fa. Merck), Schwefel- (95 %, p. a., Fa. VWR) bzw. Phosphorsäure (85 %, p. a., Fa. Merck) verwendet ( $\text{pH} = 1,0\ldots2,5$ ;  $\kappa = 5,9\ldots68,4 \text{ mS cm}^{-1}$ ). Eine Auflistung aller verwendeten Elektrolyte ist im Anhang A.1 und A.2 aufgeführt. Für die Herstellung aller Elektrolyte und Stammlösungen wurde Reinstwasser aus einer GenPure-Laborreinigungsanlage der Firma TKA Wasseraufbereitungssysteme GmbH verwendet. Eine ausreichende pH-Wert-Absenkung (mind.  $< 4$ ) der wässrigen Probe ist notwendig, um vorab den gelösten anorganischen Kohlenstoff vollständig in Kohlendioxid zu überführen, welches anschließend durch Austreibung mittels gereinigter Luft entfernt wird. Anschließend wurde der Einfluss von erhöhten Chlorid- ( $0\ldots500 \text{ mg L}^{-1}$ ) und Sulfatkonzentrationen ( $0\ldots35 \text{ g L}^{-1}$ ) sowie der DOC-Anfangskonzentration ( $[\text{DOC}]_0 = 1\ldots1000 \text{ mg L}^{-1}$ ) auf den DOC-Abbau untersucht. Zur Überprüfung des Einflusses der Struktur der Analyten auf die Oxidation wurde eine Vielzahl von organischen Substanzen mit unterschiedlichen Abbaubarkeiten verwendet. Für diesen Zweck wurden aromatische, aliphatische und (hetero-)cyclische Substanzen verwendet, da diese bei Verwendung

von  $\cdot\text{OH}$ -Radikalen als leicht bis schwer oxidierbar klassifiziert sind [75,90]. Eine Liste der verwendeten Modellsubstanzen, zusammen mit den der Literatur entnommenen Abbauraten, ist im Anhang A.3 aufgeführt.

#### **4.1.4 Durchführung von DOC-Abbau-Versuchen**

Für die Abbauversuche wurden jeweils Stammlösungen der einzelnen Substanzen mit einer Konzentration von  $1 \text{ g L}^{-1}$  hergestellt. Falls notwendig, wurden die entsprechenden Substanzen vor der Einwaage im Trockenschrank bis zur Massekonstanz getrocknet. Die Stammlösungen wurden in Braunglasflaschen bei  $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert. Die Stabilität der Stammlösungen wurde in regelmäßigen Abständen durch Messungen mittels HTC-DOC-Messung überprüft. Für die Abbauversuche wurden messtägliche Verdünnungsreihen aus der entsprechenden Stammlösung hergestellt, hierbei wurde zur Verdünnung der Basiselektrolyt verwendet. Vor jeder Versuchsreihe wurde die Zelle einmalig mit dem Elektrolyten gespült. Für die Messung wurde, falls nicht anders beschrieben, ein Probenvolumen von  $7 \text{ mL}$  verwendet. Die eingefüllte und angesäuerte Probe wurde anschließend mit externem Trägergas gespült, um den anorganischen Kohlenstoff auszutreiben. Im Laboraufbau wurde hierfür wahlweise Sauerstoff, synthetische Luft oder gereinigte Umgebungsluft verwendet, wobei unabhängig vom verwendeten Spülgas identische Ergebnisse erzielt wurden. Bei Abbauversuchen unter Verwendung eines Prototyps wurde ausschließlich gereinigte Umgebungsluft als externes Trägergas verwendet. Durch Ein- bzw. Ausschalten des Elektrolysestroms wurde die Oxidation gestartet und beendet. Falls nicht anders beschrieben, wurde das gebildete Kohlenstoffdioxid mit einer definierten Mischung aus in situ gebildeten Trägergas und extern zugeführten Trägergas ausgetrieben. Anschließend wurde die Zelle entleert und ohne Zwischenspülung neu befüllt. Jede Messung wurde als Zwei- bis Dreifachbestimmung durchgeführt. Für Versuche mit zeitabhängiger Probennahme wurden Abbruchmessungen durchgeführt. Hierfür wurden Abbauversuche vorzeitig durch das Ausschalten des Elektrolysestroms beendet. Genutzt wurde dies zur Bestimmung der Abbaukinetik sowie zur Untersuchung der pH-Wertänderung und der In-situ-Oxidationsmittelproduktion.

### 4.1.5 Temperaturabhängigkeit

Für die Temperaturbestimmung in der Elektrolysezelle während der Elektrolyse, wurde eine selbst hergestellte Sensoreinheit verwendet. Hierfür wurde ein Heißleiter-Thermistor (NTC-TTS-2B102F3923RY, Fa. Thinking Electronic Industrial Co.) an eine Litze mit  $0,037 \text{ mm}^2$  Querschnitt (Fa. Mayerhofer) gelötet. Die Lötstellen wurden mit Isolierlack behandelt, um Kurzschlüssen vorzubeugen. Anschließend wurde die Einheit in einen Polyolefin-Schrumpfschlauch (Fa. Conrad Electronic) eingeführt, sodass der Heißleiter-Thermistor ca. 1,5 cm vor dem Ende des Schrumpfschlauches lag. Dieser Freiraum wurde mit Cyanacrylatkleber gefüllt. Die Einheit wurde für 4 min bei  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  im Ofen erhitzt, entnommen, der Cyanacrylkleber mit  $100 \text{ }\mu\text{L}$  Wasser aktiviert und anschließend nochmals 4 min bei  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Die gefertigte Einheit wies einen genügend kleinen Durchmesser auf, war elektrisch isoliert, wasserdicht und vor dem aggressiven Elektrolytmedium geschützt. Durch eine Widerstandsmessung konnte über die vereinfachte Steinhart-Hart-Gleichung die Temperatur mit einer maximalen Abweichung bei rascher Temperaturänderung von  $0,6 \text{ K}$  bestimmt werden [91].

Die in der Elektrolysezelle gemessenen Temperaturen wurden genutzt, um in einem externen Batchsystem temperaturkontrollierte Kinetikversuche durchzuführen. Für die Temperierung der Batchversuche wurde ein Thermostat der Firma VWR verwendet (1180s Heiz- und Kühleinheit). Das externe Batchsystem diente zur näheren Untersuchung der Aktivierung des in situ produzierten sekundären Oxidationsmittels Peroxodisulfat. Es wurde sowohl die rein thermische als auch die metallkatalysierte Aktivierung untersucht. Dazu wurde eine  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Stammlösung (mind. 99 %, Fa. Riedel-de Haën) hergestellt. In einem 500-mL-Erlenmeyerkolben wurden  $227,5 \text{ mL}$  des schwefelsauren Elektrolyten bei pH 1,4 temperiert und anschließend mit  $12,5 \text{ mL}$  des DOC-Standards mit einer Konzentration von  $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ C}$  versetzt. Im Falle der metallkatalytischen Aktivierung wurde eine 30 mM Silber- ( $\text{AgNO}_3$ , p. a. , Fa. VWR) bzw. Eisenlösung (99,9 %, Fa. Merck) in salpetersaurem Reinstwasser hergestellt und davon  $2,5 \text{ mL}$  zur Reaktionsmischung zugegeben. Anschließend wurden zeitabhängige Probenahmen durchgeführt. Der temperierte Maßkolben wurde regelmäßig durchmischt und locker verschlossen, um eine Verdunstung zu vermeiden. Die Pro-

ben wurden durch eine schnelle Abkühlung gequencht und innerhalb von maximal 30 Minuten vermessen.

#### **4.1.6 Validierung und Einsatz der Prototypen**

Die portablen Prototypen wurden zusammen mit dem Industriepartner ECH Elektrochemie Halle GmbH entwickelt. Unter deren Verwendung wurde die Messmethode entsprechend DIN 32645 [92] kalibriert und validiert. Anschließend wurde der jeweilige Prototyp mittels Messungen von Realwasserproben getestet und des Weiteren im laufenden Umweltmonitoring des Projektes NIRWINDU eingesetzt. Die Messdaten wurden mit Werten, bestimmt durch thermokatalytische Verbrennung als Referenz, verglichen.

#### **4.1.7 Analytik und Messmethoden**

##### Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffs

Der DOC wurde mittels thermokatalytischer Verbrennung nach DIN 1484 [93] mit Hilfe eines TOC-5000 (Shimadzu, Japan) bestimmt. Hierbei wurde der DOC als NPOC bestimmt, da der flüchtige Anteil des organisch gebundenen Kohlenstoffs in den beprobten Wässern eine untergeordnete Bedeutung besitzt. Wird die Differenzmethode angewandt, besteht bei hohen Verhältnissen von anorganischem zu organischem Kohlenstoffgehalt die Gefahr von erheblichen Messfehlern. Die bestimmten Verfahrenskennziffern der Kalibrierung sind im Anhang B.1 aufgeführt.

### Gesamte Oxidationsmittel

Die Bestimmung der gesamten Oxidationsmittel wurde auf Grundlage der Arbeiten von Liang, Bennedsen und Klassen [94–96] durchgeführt. Die dort verwendete  $I_3^-$ -Methode wurde angepasst und validiert. Grundlage ist die Oxidation von Iodid durch Wasserstoffperoxid oder Peroxodisulfat:



Anschließend kann das sich bildende  $I_3^-$  spektroskopisch bestimmt werden [96]:



Durchführung: Die 7,4 mM  $K_2S_2O_8$ -Stammlösung (p. a., Fa. Merck) wurde mit Reinstwasser hergestellt. Bei 4 °C ist diese vier Wochen haltbar. Aus dieser wurde messtäglich eine verdünnte Lösung mit 740  $\mu M$  in Reinstwasser hergestellt. In einem 50-mL-Maßkolben wurden 0,5 g  $NaHCO_3$  (p. a., Fa. Merck) und 4 g KI (p. a., Fa. VWR) eingewogen und in ca. 30 mL Reinstwasser gelöst. Anschließend wurde die Probe zugegeben, wobei die erwartete Oxidationsmittelkonzentration zwischen 9...95  $\mu M$  liegen sollte. Der Maßkolben wurde mit Reinstwasser aufgefüllt und nach 20 min die Extinktion bei 352 nm in einer 0,5 cm Quarzküvette gemessen.

Validierung: Mittels zwei getrennt durchgeführten externen Kalibrierungen mit  $K_2S_2O_8$  bzw.  $H_2O_2$  (> 30 %, Fa. Fisher Scientific) wurde die Empfindlichkeit der Methode für beide Oxidationsmittel separat überprüft. Mit Steigungen der Kalibriergeraden von 0,0269 L  $\mu mol^{-1}$  und 0,0278 L  $\mu mol^{-1}$  für  $K_2S_2O_8$  bzw.  $H_2O_2$  zeigte das Verfahren eine hinreichende Genauigkeit für die Bestimmung beider Stoffe. Diese wurde weiterhin mit kombinierten Oxidationsmittelstandards im Mischverhältnis 1:1, 10:1 und 1:10 überprüft. Des Weiteren wurde durch die Spülung von Standards mit Sauerstoff bzw. Stickstoff die Sauerstoffkonzentration im Standard zwischen 2 und 20 mg L<sup>-1</sup> variiert. Auf diesem Wege konnte ein Einfluss von Sauerstoff auf das Messergebnis ausgeschlossen werden. Damit konnte eine Eignung des Verfahrens für die komplexe Matrix der Elektrolytlösung nachgewiesen werden. Die bestimmten Verfahrenskennziffern der Kalibrierung sind im Anhang B.2 aufgeführt.



### Bestimmung von freiem Chlor

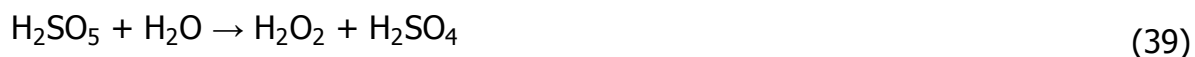
Die Bestimmung des freien Chlors erfolgte nach DIN 7393-2 [97]. Diese Methode ist nicht selektiv [98]. Weitere Oxidationsmittel wie Wasserstoffperoxid und Peroxodisulfat werden mitbestimmt. Grundlage dieser Methode ist die Reaktion des freien Chlors mit N,N-Diethyl-1,4-phenylendiamin (DPD, 99 %, Fa. Acros Organics) unter Bildung eines roten Farbstoffkomplexes. Die Intensität des gebildeten Farbstoffs wird anschließend bei einer Wellenlänge von 510 nm bestimmt. Die Bestimmung des Gesamtchlors kann durch die Zugabe von Kaliumiodid (p. a., VWR) realisiert werden, wodurch vorhandene organische Chlorverbindungen zu freiem Chlor reduziert werden. Die bestimmten Verfahrenskennziffern der Kalibrierung sind im Anhang B.3 aufgeführt.

### H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Nachweis

Der verwendete photometrische H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Nachweis basiert auf der Oxidation von Kaliumtitanoxalat (mind. 90 %, Riedel-de Haën) zu einem gelborangen Titan(IV)-peroxidkomplex [99] und ist spezifisch für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [100].

Durchführung: Das Verfahren wurde nach Vorgabe der WateReuse Foundation durchgeführt [100]. Bei einer maximalen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration von 70 µM wurde eine 3 cm-Quarzküvette verwendet.

Validierung: Mögliche Interferenzen durch S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> im Bezug auf die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bestimmung wurden anhand von Tests mit mehreren Standards mit einem molaren Mischverhältnis bis zu 300:1 ausgeschlossen. Des Weiteren wurde die Zeitstabilität der Kalibrierstandards und der Realproben überprüft. Während die Kalibrierstandards auch bei Zugabe von S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> stabil waren, konnte bei den Realproben mit Elektrolyt nach der Elektrolyse ein linearer Anstieg der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration beobachtet werden. In stark saurer Lösung kann aus S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> in zwei Reaktionsschritten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entstehen [101]:



Da in den Proben nach der Elektrolyse  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  in mehr als hundertfachem Überschuss vorliegt, verläuft diese Reaktion mit der Zersetzung des Peroxodisulfats als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt mit einer Kinetik pseudo-nullter Ordnung. Auf Grund der Bildung des  $\text{H}_2\text{O}_2$  wurden die Proben zeitabhängig gemessen. Die bestimmten Verfahrenskennziffern der Kalibrierung sind im Anhang B.4 aufgeführt.

### Gesamteisen-Nachweis

Der verwendete photometrische Nachweis für die Bestimmung des Gesamteisen basiert auf der quantitativen Komplexbildung von Eisen(II) zu einem roten Ferrioxal-Komplex mit 1,10-Phenanthroliniumchlorid [102]. Vorgeschaltet ist die quantitative Reduktion von Eisen(III) zu Eisen(II) durch Hydroxylammoniumchlorid.

Durchführung: Die Bestimmung erfolgte in Anlehnung an DIN 38406-1 [102]. Aus einer Eisen-ICP-OES-Standardlösung (99,9 %, Fa. Merck) mit  $1 \text{ g L}^{-1}$  wurde messtätig eine  $20 \text{ mg L}^{-1}$  Verdünnung mit  $\text{H}_2\text{SO}_2$  angesäuertem Reinstwasser hergestellt. In einem 100 mL Maßkolben wurden 50 mL Reinstwasser vorgelegt und mit 0,5 mL 25 %iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Verdünnung mit Reinstwasser von 95 %, Fa. VWR) angesäuert. Anschließend wurde die Eisenverdünnung bzw. Probe zudosiert, um eine erwartete Eisenkonzentration zwischen  $0,025 \dots 0,60 \text{ mg L}^{-1}$  zu erhalten. Anschließend wurden 5 mL Ammoniumacetat-Eisessig-Lösung (p. a. Merck; 100 % lt. Herst., Fa. Carl Roth) und 2 mL Hydroxylammoniumchlorid-Lösung (99 %, Fa. Grüssing) zugegeben und vermischt. Nach der Zugabe von 2 mL Phenanthrolin-Lösung (p. a. , Fa. Lachema) und dem Auffüllen des Maßkolbens wurde die Probe nach 20 min bei 510 nm in einer 3 cm-Küvette vermessen. Die bestimmten Verfahrenskennziffern der Kalibrierung sind im Anhang B.5 aufgeführt.

### Bestimmung des Nitritgehalts

Die Bestimmung der Nitritkonzentration erfolgte photometrisch unter Verwendung eines Nitrit-Tests (Fa. Merck), welcher auf der DIN 26777 [103] basiert. Dabei reagieren Nitriten in saurer Lösung mit Sulfanilsäure zu einem Diazoniumsalz, das mit N-(1-Naphthyl)-ethyldiamindihydrochlorid zu einem rotvioletten Azofarbstoff reagiert. Die Extinktion wurde bei einer Wellenlänge von 525 nm ermittelt.

### Bestimmung von pH und elektrischer Leitfähigkeit

Die Messung des pH-Wertes erfolgte mit Hilfe eines pH-Meters des Typs Multi 3420 der Firma WTW. Zur Bestimmung wurde eine Glaselektrode des Typs SenTix®940 verwendet (Fa. WTW). Für die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wurde eine Elektrode des Typs Tetra-Con®925 der Firma WTW eingesetzt.

## 4.2 Umweltmonitoring in Nordindien

Für das Umweltmonitoring zur Untersuchung des Einsatzes der Uferfiltration in Nordindien wurden 2015 während einer ersten Begehung der Standorte Probenahmestellen festgelegt. Um bei den Probenahmen eine Kontinuität zu gewährleisten, wurden im Folgenden stets Proben an diesen definierten Entnahmestellen genommen. Bei den beprobten Ansiedlungen handelt es sich um Haridwar, Srinagar, Satpuli, Agastmuni, Karnaprayag und Gauchar in dem Bundesstaat Uttarakhand, sowie um Mathura und Agra in Uttar Pradesh und New Delhi (Abbildung 4.4). Beprobt wurden Oberflächengewässer und Brunnen mit Uferfiltrat- und Grundwasserspeisung. Bei den Oberflächengewässern handelte es sich um die Flüsse Yamuna, Ganges und deren Hauptzuflüsse. An jedem Standort wurden ein bis zwei Oberflächen- und zwischen zwei und sieben Brunnenproben entnommen. Eine genaue Beschreibung der Entnahmestellen befindet sich im Anhang C.1.

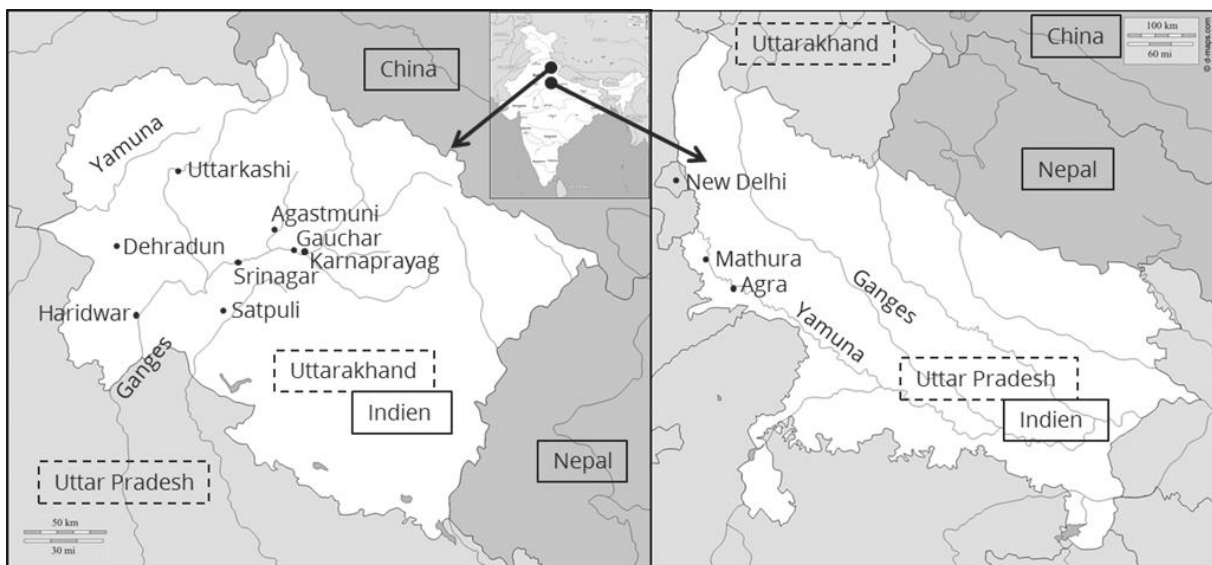


Abbildung 4.4: Karte Uttarakhand und Uttar Pradesh mit Monitoringstandorten.

Vor Ort wurden stets pH, Leitfähigkeit und Temperatur gemessen, zudem wurden Proben filtriert und angesäuert, um diese für den Rücktransport nach Dresden zu konservieren. Die konservierten Proben dienen zur vergleichenden Bestimmung des DOC mittels HTC. Direkt nach der Probenahme erfolgte vor Ort eine Bestimmung des DOC mit Hilfe des portablen DOC-Analysators.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 DOC-Abbau - Einfluss verfahrenstechnischer Parameter

#### 5.1.1 Zellgeometrie

Der Versuchsblock zur Untersuchung der verfahrenstechnischen Parameter wurde begonnen mit Experimenten zum Einfluss der Zellgeometrie auf den DOC-Abbau. Die Geometrie der Elektrolysezelle wurde durch eine Änderung des Elektrodenabstandes  $d$  variiert (Gleichung (33)). In Abhängigkeit vom Elektrodenabstand war es notwendig, das Probenvolumen  $V_s$  anzupassen, um die aktive Elektrodenoberfläche  $A_A$  konstant zu halten. Anhand der experimentell gewonnenen Daten, aufgeführt in Tabelle 5.1, erkennt man den gegenläufigen Verlauf der auf die Zeit bezogenen Geschwindigkeitskonstante  $k_t$  und des Elektrodenabstandes. Wird der Elektrodenabstand von 0,2 auf 0,6 cm vergrößert, sinkt die auf die Zeit bezogene Abbaukonstante von 0,012 auf 0,004 s<sup>-1</sup>. Grund hierfür ist das angepasste Probenvolumen. Das Probenvolumen erhöht sich, da die aktive Elektrodenoberfläche konstant gehalten wird, während der Elektrodenabstand vergrößert wird. Eine Verdopplung bzw. Verdreifachung des Probenvolumens halbiert bzw. drittelt die Abbaukonstante. Ein anderer Trend wird ersichtlich, wenn der DOC-Abbau im Verhältnis zur eingebrachten volumenbezogenen elektrischen Ladung  $Q_V$  bewertet wird (Gleichung (31)). Anhand der auf  $Q_V$  bezogenen Geschwindigkeitskonstante  $k_Q$  (Gleichung (32)) kann eine Abhängigkeit von  $Q_V$  zum Probenvolumen beschrieben werden. Ein Vergleich von  $k_Q$  in Tabelle 5.1 zeigt eine gleichbleibende Abbaurate in allen Versuchen ( $k_Q = 0,031 \pm 0,002 \text{ mL A}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), unabhängig vom variierenden Elektrodenabstand. Dies zeigt die Unabhängigkeit des DOC-Abbaus von der Zellkonstante und entsprechend der Zellgeometrie. Eine Abhängigkeit besteht hier lediglich zu  $Q_V$ . In Anbetracht einer praktischen Nutzung sind ein kleiner Elektrodenabstand und eine kleine Zellkonstante sinnvoll. Je kleiner die Zellkonstante, desto höhere volumenspezifische elektrische Ladungen können in das System eingebracht werden. Des Weiteren führt eine kleine Zellkonstante zu verringerten Ohm'schen Widerständen, woraus wiederum kleinere Zellspannungen ( $U_Z$ ) und ein geringerer Energieverbrauch (vgl. Tabelle 5.1) resultieren. Dadurch lässt sich die entstehende Wärme verringern und die Langzeitstabilität der BDD-Elektrode erhöhen. Gleichzeitig ist bei kleinen

Elektrodenabständen der Energiebedarf geringer, was essentiell für ein portables Gerät ist.

Tabelle 5.1: Experimentelle Daten der elektrochemischen Oxidation des DOC in Abhängigkeit von  $D$ ; KHP,  $[\text{DOC}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{pH} = 1,5$ ,  $\kappa = 17,2 \text{ mS cm}^{-1}$ ,  $I = 1 \text{ A}$ ,  $j = 0,08 \text{ A cm}^{-2}$ .

$D \text{ in cm}^{-1}$	<b>0,016</b>	<b>0,032</b>	<b>0,048</b>
$d \text{ in cm}$	0,2	0,4	0,6
$V_s \text{ in mL}$	2,5	5,0	7,5
$k_t \text{ in s}^{-1}$	0,012	0,007	0,004
$k_Q \text{ in mL A}^{-1} \text{ s}^{-1}$	0,029	0,033	0,030
$U_z \text{ in V}$	5,1	5,8	6,7

Für die Definition der Leistungscharakteristik der unterschiedlichen geometrischen Modifikationen der Zelle wurden in einem weiteren Schritt Strom-Spannungs-Kurven aufgenommen. In Abbildung 5.1 sind die Ergebnisse der experimentellen Bestimmung dargestellt. Hierbei konnte erwartungsgemäß ein Anstieg der Zellspannung bei einem Erhöhen der Stromstärke festgestellt werden. Durch die entstehende Reaktionswärme bei größeren Elektrodenabständen bzw. Zellkonstanten kommt es bei den entsprechenden Verläufen zu einem Abflachen der Werte bei höheren Strömen. Durch die ansteigende Temperatur erhöht sich die Leitfähigkeit des Elektrolyten. Bei anhaltenden Zellspannungen über 15 V ist mit einer Beschädigung der BDD-Elektrode zu rechnen, wodurch die Lebenszeit der Elektrode verkürzt wird. Hieraus abgeleitet, muss bei der Wahl der geometrischen Modifikation der Zelle die Stromstärke entsprechend angepasst werden, um die maximale Zellspannung nicht zu überschreiten.

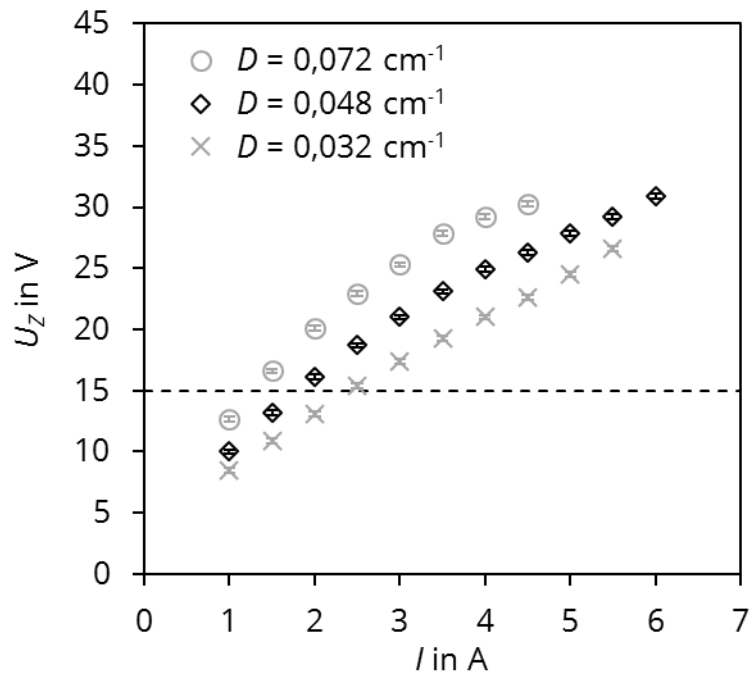


Abbildung 5.1: Einfluss der Zellkonstante  $D$  auf die Strom-Spannungs-Kurven der miniaturisierten Elektrolysezelle;  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{pH} = 1,7$ ,  $\kappa = 8,9 \text{ mS cm}^{-1}$ .

Einen ebenso großen Einfluss auf die Strom-Spannungs-Kurven hat die elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyten und somit auch die Wahl der Säure und der eingestellte pH-Wert. Die Strom-Spannungs-Kurven in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit sind im Anhang D.1 dargestellt. Soll mit den hier aufgeführten geometrischen Spezifikationen der Zelle gearbeitet werden, ist eine elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyten von  $8,9 \text{ mS cm}^{-1}$  nicht ausreichend und muss erhöht werden, da bereits mit kleinen Stromstärken eine Zellspannung von 15 V überschritten wird.

### 5.1.2 Anodenmaterial

Nach Überprüfung des Einflusses der Geometrie der Elektrolysezelle wurde die Eignung verschiedener BDD-Elektroden als Anode bzw. deren Einfluss auf den DOC-Abbau untersucht. Im Fokus dieser Untersuchung standen anfangs bordotierte Diamantelektroden auf Niobiumbasis der Firmen DiaCCon (BDD-D) und Condias (BDD-C). Wie in Tabelle 5.2 aufgeführt, ist die Reaktionsgeschwindigkeit unter Verwendung der BDD-D um 37 % höher als bei der Verwendung der BDD-C. Unterschiede in den Oberflächencharakteristiken der Elektroden sind eine mögliche Erklärung für die ungleichen Reaktionsgeschwindigkeiten. Die BDD-D weist eine ca. fünfmal dickere Diamantschicht auf und weist auf Grund der Porosität eine wesentlich höhere Oberfläche als die BDD-C auf. Die größere Oberfläche führt zu einer erhöhten Radikalausbeute und einem beschleunigten Abbau. Die für einen vollständigen Abbau notwendige Elektrolysezeit kann unter Verwendung der BDD-D signifikant verringert werden. Die BDD-C erweist sich als nachteilig, da sich in diesem Fall die Analysezeit und der Energiebedarf erhöht, während sich die Empfindlichkeit auf Grund des verbreiterten Signals verringert.

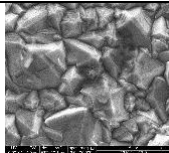
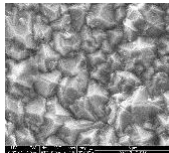
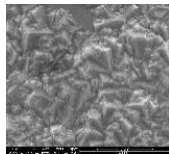
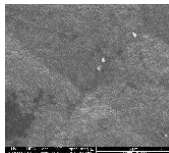
Tabelle 5.2: Geschwindigkeitskonstanten des DOC-Abbaus in Abhängigkeit vom Anodenmaterial; KHP,  $[\text{DOC}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{pH} = 1,5$ ,  $\kappa = 17,2 \text{ mS cm}^{-1}$ ,  $I = 1,0 \text{ A}$ ,  $j = 0,08 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $D = 0,032 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

	<b>BDD-D (DiaCCon)</b>	<b>BDD-C (Condias)</b>
<b><math>k_t</math> in <math>\text{min}^{-1}</math></b>	0,656	0,413
<b><math>k_Q</math> in <math>\text{mL A}^{-1} \text{ s}^{-1}</math></b>	0,036	0,023
<b><math>R^2</math></b>	0,996	0,997
<b><math>\emptyset U_z</math> in V</b>	7,6	7,2



Im Folgenden wurden weitere Untersuchungen durchgeführt, um den Oberflächen-Reaktivität-Zusammenhang aufzuklären. Hierfür wurden DOC-Abbauversuche unter Verwendung verschiedener BDD-SiC-C-Anoden durchgeführt. Die Basis von BDD-SiC-C-Elektroden bildet ein mit Siliciumcarbid (SiC) beschichteter Graphit definierter Rauigkeit, der mit bordotiertem Diamant nach dem HF-CVD-Verfahren (Hot Filament Chemical Vapor Deposition) beschichtet wurde [104]. Auf diese Weise konnten verschiedene Kristallinitäten mit Teilchengrößen im Bereich von 0,1...2,2  $\mu\text{m}$  erzeugt werden (Tabelle 5.3). Die spezifische Oberfläche  $A_s$  wurde anhand der an der Universität Erlangen experimentell bestimmten Rauigkeit berechnet und auf die geometrische Oberfläche  $A$  genormt [105]. Durch die unterschiedlichen Kristallinitäten und damit verbundenen Rauigkeiten, ergaben sich normierte Oberflächen ( $A_s/A$ ) von 1,0...1,2. Es konnte beobachtet werden, dass Anoden mit einer höheren Kristallinität einen rascheren DOC-Abbau ermöglichten. Bei einer normierten Oberfläche von 1,2 beträgt die Abbaurate 0,029  $\text{mL A}^{-1} \text{s}^{-1}$  und verringerte sich bei einer normierten Oberfläche von 1,0 auf 0,017  $\text{mL A}^{-1} \text{s}^{-1}$ . Dies zeigt auf, dass die BDD-Elektroden-Oberflächenstruktur die elektrochemische Reaktivität beeinflusst. Für eine möglichst rasche Oxidation sollte somit eine BDD-Elektrode mit hoher Kristallinität verwendet werden [106].

Tabelle 5.3: Oberflächencharakterisierung der BDD-SiC-C-Anoden und die experimentell bestimmte Reaktivität; KHP,  $[\text{DOC}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{pH} = 1,5$ ,  $\kappa = 17,2 \text{ mS cm}^{-1}$ ,  $I = 0,5 \text{ A}$ ,  $j = 0,08 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $D = 0,032 \text{ cm}^{-1}$ .

<b>BDD-SiC-C</b>	REM-Aufnahme	Schichtdicke	Kristallinität Ø Korngröße	normierte Oberfläche	$k_Q$
	(Auflsg. 5 $\mu\text{m}$ )	in $\mu\text{m}$	in $\mu\text{m}$	$A_s/A$	in $\text{mL A}^{-1} \text{s}^{-1}$
<b>1</b>		18	$2,16 \pm 0,28$	$1,219 \pm 0,0009$	0,029
<b>2</b>		16	$1,79 \pm 0,33$	$1,159 \pm 0,0012$	0,028
<b>3</b>		17	$0,96 \pm 0,16$	$1,049 \pm 0,0004$	0,022
<b>4</b>		17	$0,12 \pm 0,05$	$1,019 \pm 0,0005$	0,017

### 5.1.3 Kathodenmaterial

Nach Untersuchung der Beschaffenheit der Anodenoberfläche wurden verschiedene Kathodenmaterialien auf ihre Eignung für die vorgesehene Anwendung getestet. Hierbei kamen eine Edelstahl-, eine Titan- und eine BDD-C-Kathode zum Einsatz. Wie in Abbildung 5.2 dargestellt, konnte unter gegebenen Bedingungen ein vollständiger Abbau der gelösten organischen Substanzen ( $[\text{DOC}]/[\text{DOC}]_0 < 1\%$ ) unabhängig von dem verwendeten Kathodenmaterial erzielt werden.

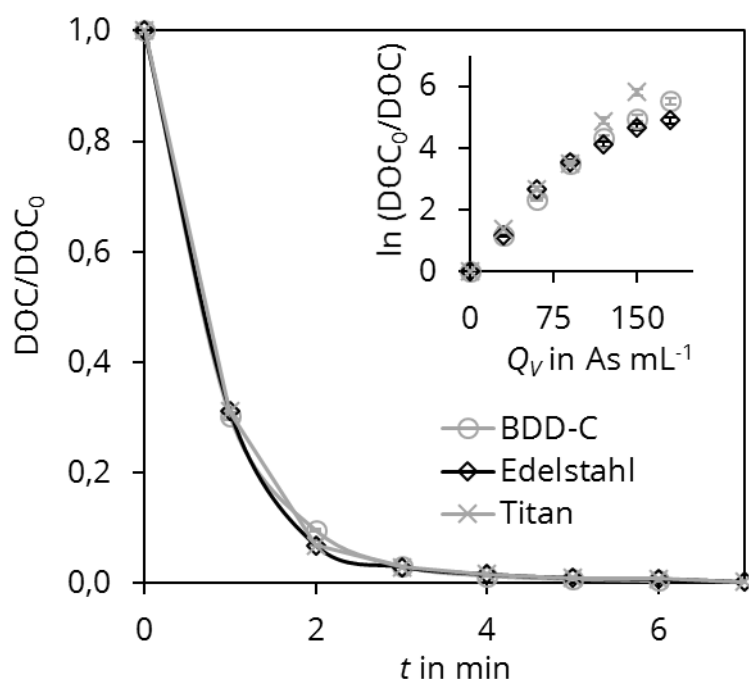


Abbildung 5.2: DOC-Abbau in Abhängigkeit vom Kathodenmaterial; KHP,  $[\text{DOC}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{pH} = 1,5$ ,  $\kappa = 17,2 \text{ mS cm}^{-1}$ ,  $I = 2,5 \text{ A}$ ,  $j = 0,20 \text{ A cm}^2$ ,  $D = 0,032 \text{ cm}^2$ .

Wie aus den Werten in Tabelle 5.4 ersichtlich wird, unterscheiden sich die Kathodenmaterialien in Hinblick auf die Abbaukinetik mit maximal 6 % nur geringfügig. Wird zusätzlich zur Abbaukinetik die Zellspannung betrachtet, ergibt sich ein anderes Bild. Bei Verwendung von Edelstahl liegt die durchschnittliche Zellspannung in einem salpetersauren Basiselektrolyten signifikant niedriger als bei der Verwendung einer BDD-C- oder Titankathode. Eine hohe Zellspannung bedeutet einen hohen Widerstand und einen höheren Energieverlust durch erhöhte Wärmefreisetzung.

Tabelle 5.4: Reaktionskonstanten des DOC-Abbaus in Abhängigkeit vom Kathodenmaterial; KHP,  $[\text{DOC}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{pH} = 1,5$ ,  $\kappa = 17,2 \text{ mS cm}^{-1}$ ,  $I = 2,5 \text{ A}$ ,  $j = 0,20 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $D = 0,032 \text{ cm}^{-1}$ .

	<b>BDD-C</b>	<b>Edelstahl</b>	<b>Titan</b>
<b><math>k_t</math> in <math>\text{min}^{-1}</math></b>	1,166	1,225	1,236
<b><math>k_Q</math> in <math>\text{mL A}^{-1} \text{s}^{-1}</math></b>	0,039	0,041	0,041
<b><math>R^2</math></b>	0,999	0,989	0,985
<b><math>\emptyset U_z</math> in V</b>	9,5	8,6	10,0

Bei einer Betrachtung der Langzeitstabilität ist davon auszugehen, dass eine BDD-Elektrode in einem aggressiven Medium die längste Lebenszeit aufweist. Bei einer Verwendung von Schwefelsäure als Elektrolyt kann es bei einer Stahlkathode zu Korrosionserscheinungen kommen. Ähnliches wäre zu erwarten bei der Messung von Wässern mit sehr hohen Salzgehalten. Allerdings ist bei Stahl durch die niedrige Spannung auch der geringste Stromverbrauch zu erwarten. Zudem weist Edelstahl den niedrigsten Einkaufspreis auf und ist somit aus ökonomischer Sicht heraus als Kompromiss zur Verwendung empfehlenswert. Um ein abschließendes Urteil zum Kathodenmaterial zu fällen ist es notwendig Standzeituntersuchungen unter Einfluss verschiedener Matrices durchzuführen. Diese wurden auf Grund des zeitlichen Anspruches in dieser Arbeit nicht durchgeführt.

### 5.1.4 Stromstärke

Bei einer galvanostatisch betriebenen Elektrolysezelle ist der Einfluss der Stromstärke auf den DOC-Abbau von großer Bedeutung und kann als ein Schlüsselparameter bezeichnet werden [85]. Die absolute Menge an gebildeten  $\cdot\text{OH}$ -Radikalen hängt von der angelegten Stromstärke [107] beziehungsweise von der volumenspezifisch eingetragenen Ladung  $Q_V$  ab (Gleichung (31)). Bei einer höheren Stromstärke wird die volumenspezifische Ladung rascher in das System eingetragen. Der Einfluss der Stromstärke auf die Abbaukinetik ist in Abbildung 5.3 für ausgewählte Stromstärken dargestellt. Hierbei wurde die auf die Ausgangskonzentration normierte DOC-Konzentration gegen die Elektrolysezeit aufgetragen. Die ermittelten Abbaukonstanten für alle untersuchten Stromstärken sind im Anhang D.2 aufgeführt.

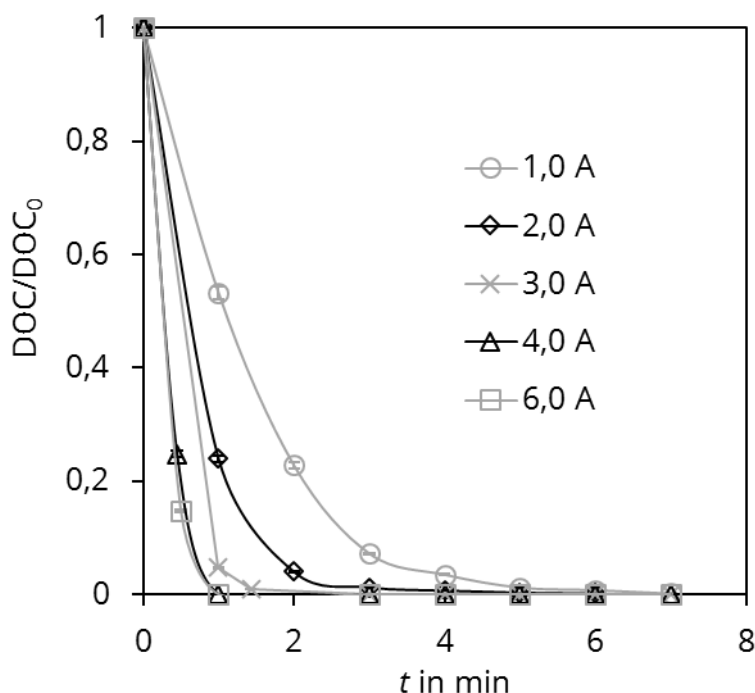


Abbildung 5.3: DOC-Abbau in Abhängigkeit der angelegten Stromstärke; KHP,  $[\text{DOC}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{pH} = 2$ ,  $\kappa = 5,9 \text{ mS cm}^{-1}$ ,  $D = 0,048 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Unabhängig von der angelegten Stromstärke war ein vollständiger DOC-Abbau ( $[\text{DOC}]/[\text{DOC}]_0 < 1 \%$ ) möglich. Aufgrund der rascheren  $\cdot\text{OH}$ -Radikalbildung bei höheren Stromstärken stieg die Abbaugeschwindigkeit mit steigender Stromstärke an. Zum vollständigen Abbau des gelösten organischen Kohlenstoffs war unter den ge-

gegebenen Bedingungen durchschnittlich eine volumenspezifische Ladung von  $80 \text{ As mL}^{-1}$  notwendig. Trägt man entsprechend Gleichung (32) den DOC-Abbau gegen die eingetragene volumenspezifische Ladung auf, wird dieser Zusammenhang deutlich. In Abbildung 5.4 ist der lineare Zusammenhang zwischen volumenspezifischer Ladung und dem DOC-Abbau dargestellt.

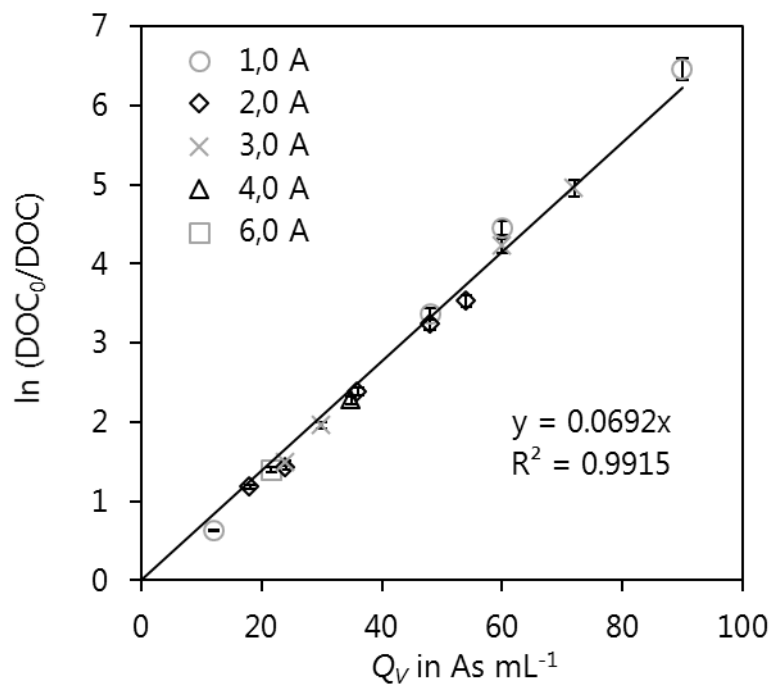


Abbildung 5.4: DOC-Abbau in Abhängigkeit von der eingebrachten volumenbezogenen elektrischen Ladung  $Q_V$ ; KHP,  $[\text{DOC}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{pH} = 2$ ,  $\kappa = 5,9 \text{ mS cm}^{-1}$ ,  $D = 0,048 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Bemerkenswert ist, dass eine beliebige Erhöhung der angelegten Stromstärke nicht zwangsweise zu einem beschleunigten DOC-Abbau führen muss [108,109]. Wird die Stromstärke bei gleichbleibender Elektrodenfläche  $A$  beliebig weiter erhöht, steigt damit gleichermaßen die Stromdichte. Wird der Bereich erreicht, in dem eine weitere Steigerung der Stromstärke keine weitere Erhöhung der Abbaugeschwindigkeit zur Folge hat, liegt ein transportlimitiertes System vor [109]. Das bedeutet, es liegen nur noch  $\cdot\text{OH}$ -Radikale in hoher Konzentration an der Anodenoberfläche vor, die abzubauen Organik wirkt durch den notwendigen Transport zum Reaktionsraum geschwindigkeitslimitierend auf den Abbau. Sobald die Stromdichte die Grenzstromdichte überschreitet, kommt es zur vermehrten Bildung von Nebenprodukten, wodurch die Oxidationseffizienz abnimmt [87,110]. In der Folge kommt es anstatt

zur Oxidation vorliegender Organik zum vermehrten Ablauf von Nebenreaktionen wie der anodischen Sauerstoffbildung. Wie in Abbildung 5.3 zu erkennen ist, führt eine Erhöhung der Stromstärke über 4 A hinaus zu keiner deutlichen Geschwindigkeitserhöhung. Aus diesem Grund wurde in folgenden Untersuchungen eine Stromstärke von 4 A genutzt.

### 5.1.5 Elektrolysetemperatur

Der Einfluss der Temperatur wurde in dieser Arbeit in zwei Punkten untersucht. Dies geschah zum einen direkt in der Elektrolysezelle, bezogen auf die Auswirkung der vorliegenden Temperatur auf den DOC-Abbau und zum anderen bezogen auf den Einfluss der Temperatur des Analysegasgemisches auf das NDIR-Detektorsignal. Während der Elektrolyse erhöht sich die Zelltemperatur und die aktuell gemessene Probe wird erwärmt. Bei unterbrochenem Stromfluss bzw. zwischen zwei DOC-Messungen sinkt die Temperaturen durch das Einfüllen einer neuen Probe und Austreiben des anorganischen Kohlenstoffs. Der Einfluss der Temperatur auf den DOC-Abbau mit  $\cdot\text{OH}$ -Radikalen wird in der Literatur im Allgemeinen als geringfügig beschrieben [86,111].

Zu Beginn war die Elektrolysezelle mit Abdeckplatten aus Polyvinylchlorid (PVC) ausgestattet. Durch die geringe Wärmeleitfähigkeit von PVC ( $\lambda_{\text{PVC}} = 0,35 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) erwärmte sich die Probe bei einer Stromstärke von 3,5 A während der Elektrolyse in drei Minuten auf 55 °C. Bei der Verwendung von Aluminium ( $\lambda_{\text{Al}} = 237 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) kommt es im Vergleich dazu nur zu einem leichten Temperaturanstieg auf unter 26 °C. In Tabelle 5.5 sind Geschwindigkeitskonstanten zum Vergleich des Einflusses der Außenhüllen bzw. der Elektrolysetemperatur aufgeführt. Die erhöhte Temperatur wirkt sich im Gegensatz zur Aussage der Literatur positiv auf die Abbaukinetik aus und der Abbau unter Verwendung von PVC-Abdeckplatten verläuft ca. 33 % schneller. Die erhöhten Temperaturen im System beschleunigten den DOC-Abbau durch einen verbesserten Stofftransport aufgrund einer effektiveren Diffusion und Gasblasenrührung.

Tabelle 5.5: Geschwindigkeitskonstanten des DOC-Abbaus in Abhängigkeit vom Zellaufbau; KHP,  $[\text{DOC}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{pH} = 2,0$ ,  $\kappa = 5,9 \text{ mS cm}^{-1}$ ,  $I = 3,5 \text{ A}$ ,  $j = 0,28 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $D = 0,032 \text{ cm}^{-1}$ .

	Kunststoff	Aluminium
$k_t \text{ in min}^{-1}$	1,854	1,239
$k_Q \text{ in mL A}^{-1} \text{ s}^{-1}$	0,044	0,029
$R^2$	0,997	0,992
$\vartheta_{3min} \text{ in } ^\circ\text{C}$	54,9	25,5

Die unkontrollierte Temperaturentwicklung und die hohe Temperatur führen allerdings zu Problemen bei der praktischen Durchführung der DOC-Messung in einem portablen Gerät und verschlechtern die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse. Werden Aluminiumabdeckplatten genutzt, kann eine effektive Temperaturkontrolle stattfinden. Kommen, zusätzlich zu der passiven Kühlung durch Aluminiumplatten, Lüfter zum kontinuierlichen und aktiven Abtransport der Wärme zum Einsatz, kann die Temperatur auch im Verlauf einer ganzen Messreihe stabil gehalten werden. Dies wurde gezeigt durch die Untersuchung von einem typischen Messzyklus aus drei konsekutiven Messungen. In Abbildung 5.5 ist eine solche Messreihe beispielhaft dargestellt.



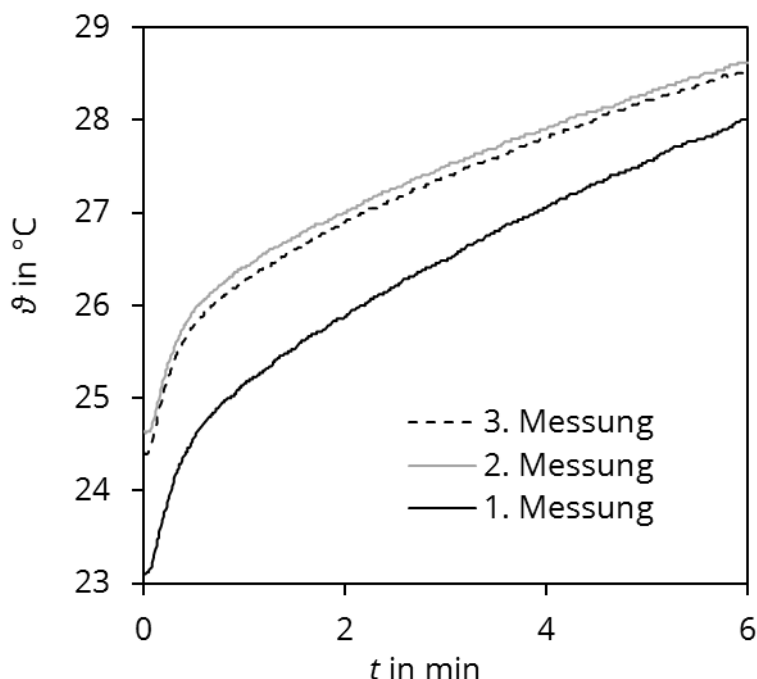


Abbildung 5.5: Temperaturentwicklung während der Elektrolyse mit aktiven Wärmeabtransport; Pyridin,  $[\text{DOC}]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $c(\text{SO}_4^{2-}) = 368 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 1,4$ ,  $\kappa = 56,2 \text{ mS cm}^{-1}$ ,  $I = 4,0 \text{ A}$ ,  $j = 0,17 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $D = 0,013 \text{ cm}^{-1}$ .

Bei allen Messungen steigt die Temperatur in den ersten Sekunden mit  $3 \text{ °C min}^{-1}$  schnell an und flacht danach ab, wodurch die Kurve eine relativ gleichmäßige Steigung von  $0,6 \text{ °C min}^{-1}$  aufweist. Grund hierfür ist der Wärmefluss zwischen Elektrolytlösung und der Umgebungsluft, welcher erst mit steigender Temperaturdifferenz effektiv beginnt. Weiterhin zu beobachten ist die um etwa  $1,5 \text{ °C}$  erhöhte Starttemperatur der zweiten und dritten Folgemessungen. Selbst bei angeschalteter Kühlung benötigt die Zelle sehr lange, um wieder die Außentemperatur zu erreichen. Durch die aktive Kühlung bzw. Belüftung bleibt die Zelltemperatur jedoch in einem engen Temperaturband. Somit kann nach einer Aufwärmmessung der Temperaturverlauf in allen Folgemessungen reproduziert werden.

Im Vergleich dazu ist eine effektive Temperaturkontrolle ohne aktive Außenkühlung und Wärmeabtransport nicht möglich. Aus Abbildung 5.6 ist ersichtlich, dass sich bei abgeschalteter aktiver Kühlung nur wenig am Temperaturverlauf der ersten Messung ändert. In den Messpausen kommt es jedoch nicht zu dem zuvor beobachteten Temperaturabfall und der Annäherung an die Umgebungstemperatur. Durch diesen

Umstand steigt die Anfangstemperatur stetig an. Zudem fällt der differentielle Temperaturanstieg im abgeflachten Kurvenverlauf mit  $0,9\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  etwas höher aus.

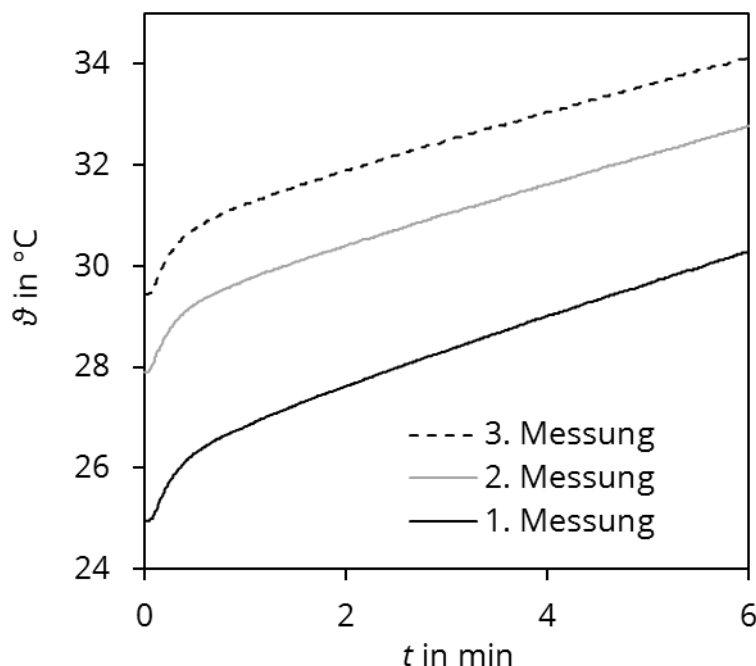


Abbildung 5.6: Temperaturentwicklung während der Elektrolyse ohne aktiven Wärmeabtransport; Pyridin,  $[\text{DOC}]_0 = 5\text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $c(\text{SO}_4^{2-}) = 368\text{ mmol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 1,4$ ,  $\kappa = 56,2\text{ mS cm}^{-1}$ ,  $I = 4,0\text{ A}$ ,  $j = 0,17\text{ A cm}^{-2}$ ,  $D = 0,013\text{ cm}^{-1}$ .

Da die Wärmeentwicklung maßgeblich vom elektrischen Widerstand des Elektrolyten abhängig ist, wurde die Wärmeentwicklung auch in Abhängigkeit von der elektrischen Leitfähigkeit untersucht. Zu beobachten ist hier ein mit steigender Leitfähigkeit weniger werdender Temperaturanstieg über die Zeit. In Abbildung 5.7 ist sowohl für den anfänglichen Anstieg als auch für die abflachende Kurve zwischen 1...3 min die Differenz sehr deutlich. In diesem Zeitraum steigt die Temperatur in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit durchschnittlich zwischen  $0,55\text{...}0,74\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  an. Grund hierfür ist der galvanostatische Betrieb der Elektrolysezelle, der unabhängig von der Leitfähigkeit die Stromstärke auf ein definiertes Level reguliert. Bei niedriger Leitfähigkeit ist dafür, bedingt durch die Widerstandsüberspannung, eine höhere Klemmenspannung notwendig [53]. Daraus resultierend steigt die in das System eingetragene Leistung und mit ihr auch der in Wärme umgewandelte Anteil.

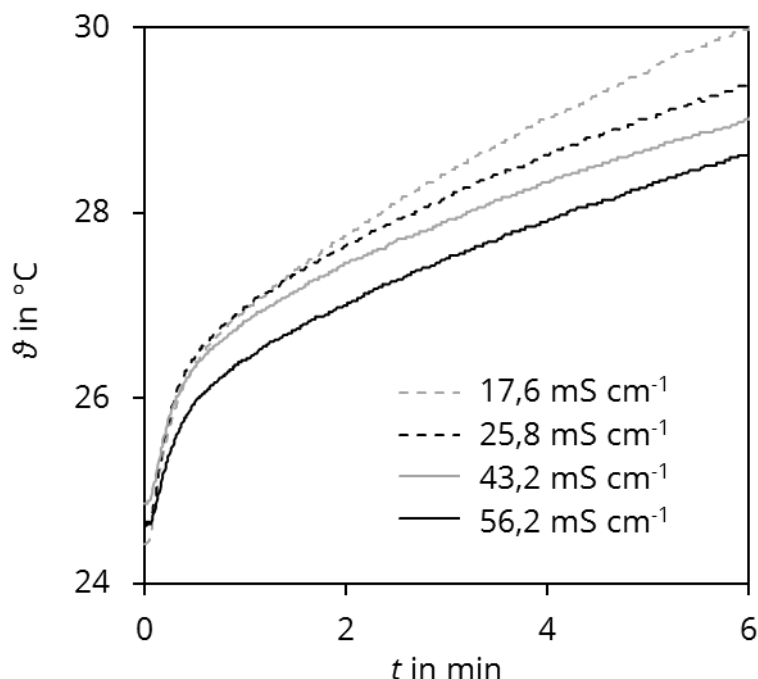


Abbildung 5.7: Temperaturentwicklung während der Elektrolyse in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit Pyridin;  $[\text{DOC}]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{pH} = 1,4$ ,  $I = 4,0 \text{ A}$ ,  $j = 0,17 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $D = 0,013 \text{ cm}^{-1}$ .

Anhand weiterer Untersuchungen wurde der Temperatureinfluss auf das NDIR-Messsystem untersucht. Hierbei wurde erwartet, dass insbesondere das Sensorsignal der  $\text{CO}_2$ -Messung verändert werden könnte. In Abbildung 5.8 sind zwei Vergleichskurven bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Der Bereich des Messgerätes wurde beheizt, so dass extreme Bedingungen, wie sie im Vor-Ort-Einsatz möglich wären, simuliert werden konnten. Hierbei wurden keine wesentlichen Einflüsse festgestellt. Dieses Ergebnis ist unter dem Gesichtspunkt der Robustheit als sehr positiv zu bewerten. Das heißt, in der Gesamtheit ist, bei ausreichender Kühlung der Elektrolysezelle durch eine wärmeleitende Außenhülle zum Abtransport der entstehenden Reaktionswärme, mit keinem signifikanten Temperatureinfluss auf das Messergebnis zu rechnen.

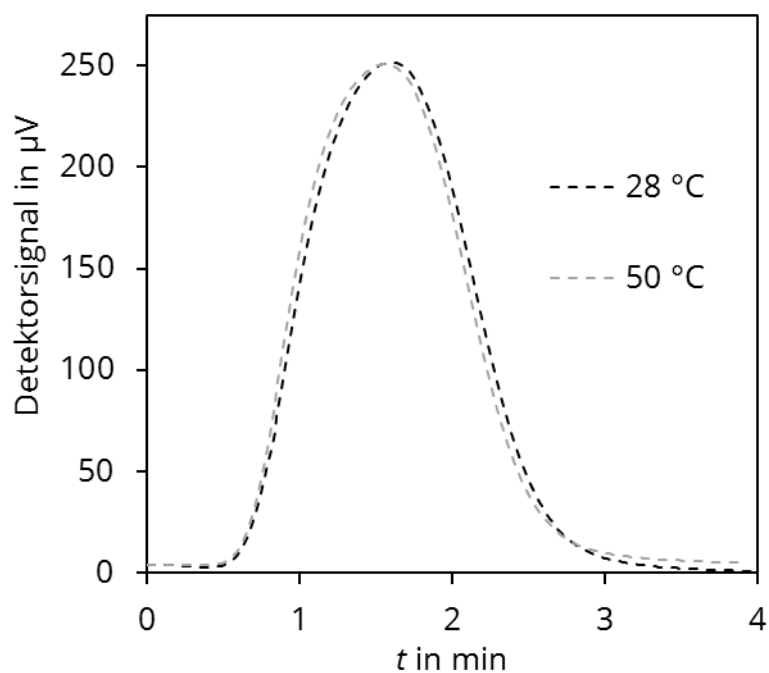


Abbildung 5.8: Messsignal des CO<sub>2</sub>-Detektors bei verschiedenen Temperaturen der Sensoreinheit; Pyridin, [DOC]<sub>0</sub> = 5 mg L<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $\alpha(\text{SO}_4^{2-}) = 368 \text{ mmol L}^{-1}$ , pH = 1,4,  $\kappa = 56,2 \text{ mS cm}^{-1}$ ,  $I = 4,0 \text{ A}$ ,  $j = 0,17 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $D = 0,013 \text{ cm}^{-1}$ .

### 5.1.6 Trägergas

Die Synthese von hochreinem internem Trägergas ist ein Kernpunkt für die erfolgreiche Entwicklung eines portablen DOC-Analysators. Neben der Reinheit des Gases ist ebenso das generierte Trägergasvolumen wesentlich. Die Trägergasproduktion wurde unter dem Einfluss verschiedener pH-Werte und in Abhängigkeit von der angelegten Stromstärke untersucht. Abbildung 5.9 zeigt eine von der Stromstärke linear abhängige Trägergasproduktion. Ein veränderter pH-Wert (1,0...2,0) bzw. variierende Elektrolyteigenschaften hingegen zeigen keine Auswirkungen auf das produzierte Trägergasvolumen (TGV). Diese Ergebnisse favorisieren eine hohe Stromstärke für einen schnellen Transport des produzierten Kohlenstoffdioxids zur Detektoreinheit. Als vorteilhaft erweist sich hierbei die feinblasige Bildung des Elektrolysegases. Durch die feinen Blasen erfolgt ein besonders effektives Ausblasen des gebildeten Kohlenstoffdioxids aus der wässrigen Phase. Ein ebenso positiver Effekt der Gasbildung ist eine Verwirbelung durch die aufsteigenden Gasblasen. Die Verwirbelung beschleunigt den Transport der organischen Substanzen zur Anodenoberfläche und wirkt somit einer Transportlimitierung entgegen.

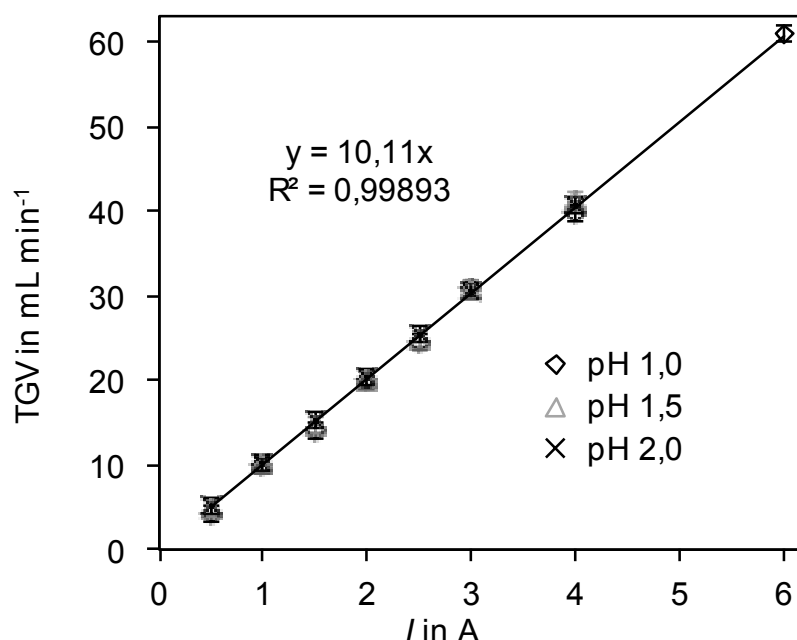


Abbildung 5.9: Trägergasvolumenstrom (TGV) in Abhängigkeit von der angelegten Stromstärke;  $\text{HNO}_3$ ,  $D = 0,048 \text{ cm}^{-1}$ .

## 5.2 DOC-Abbau - Einfluss hydrochemischer Parameter

### 5.2.1 Mineralsäure

Der Zusatz einer Mineralsäure übernimmt während der elektrochemischen Oxidation zur DOC-Bestimmung zwei Funktionen. Zum einen wird hierdurch die elektrische Leitfähigkeit erhöht, wodurch es möglich wird, die benötigte elektrische Ladung in das System einzubringen ohne durch eine zu hohe Spannung die BDD-Elektrode zu schädigen. Zum anderen wird durch das Ansäuern der Probe im Vorfeld der Oxidation der anorganische Kohlenstoff quantitativ in Kohlenstoffdioxid umgewandelt und kann aus der Probe ausgetrieben werden. Ergebnisse zum Vergleich verschiedener anorganischer Säuren sind in Abbildung 5.10 dargestellt. Der DOC-Abbau bei Verwendung von Salpetersäure erscheint schneller im Vergleich zur Verwendung anderer anorganischer Säuren. Die Geschwindigkeitskonstante ist um 38 % bzw. 46 % größer als bei Verwendung von Schwefel- bzw. Phosphorsäure und eine Betrachtung von  $Q_V$  zeigt einen effektiveren Abbau des DOC mit Salpetersäure.

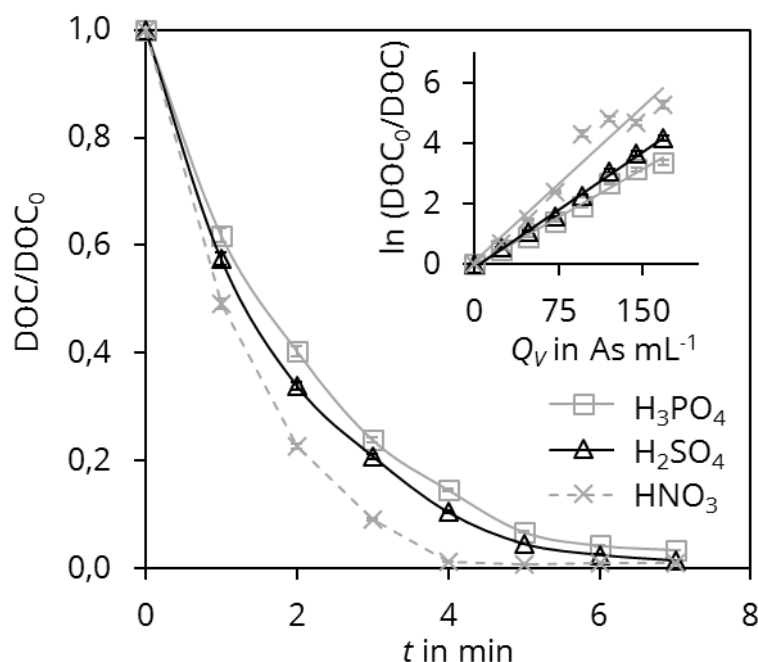


Abbildung 5.10: DOC-Abbaukinetik in Abhängigkeit von der verwendeten Säure; KHP,  $[\text{DOC}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 1,5$ ,  $I = 2,0 \text{ A}$ ,  $j = 0,24 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $D = 0,048 \text{ cm}^{-1}$ .

Bekannter Weise agiert ortho-Phosphat wie in Gleichung (40) dargestellt als effektiver Radikalfänger [112,113], wobei dieser Effekt im sauren Medium teilweise unterdrückt wird. Zudem konnte in einigen Abbauprobversuchen mit Phosphorsäure die Bildung eines gelösten braungeblichen Nebenproduktes beobachtet werden, welches nicht näher bestimmt werden konnte. Durch die Bildung von Nebenprodukten kann es tendenziell zu Minderbefunden durch die Bestimmungsmethode kommen. Aus diesen Gründen erscheint Phosphorsäure für den vorliegenden Zweck als ungeeignet.



Ein Erklärungsansatz für die geringere Abbaukonstante bei Verwendung von Schwefelsäure ist die Bildung von Peroxodisulfat [114]. Peroxodisulfat agiert erst nach einer Aktivierung als Oxidationsmittel. Unter den vorliegenden Bedingungen scheint die geringe Bildung von Peroxodisulfat zu einer Verschlechterung des DOC-Abbaus zu führen. Ausführlich wird dieser Umstand in Kapitel 5.3 diskutiert.

Aufgrund dieser ersten Untersuchungsergebnisse erschien die Verwendung von Salpetersäure zur Herstellung des Basiselektrolyten und zum Ansäuern der wässrigen Proben am geeignetsten. Durch weitere Versuche, die während der Optimierung zum Kathodenmaterial durchgeführt wurden, ergab sich jedoch ein anderes Bild. Unter Verwendung einer verkleinerten Elektrolysezelle wurde die Langzeitstabilität des Elektrolyten bei Verwendung unterschiedlicher Kathodenmaterialien untersucht. Die Ergebnisse für verschiedene Materialien bei Nutzung von Salpetersäure sind in Abbildung 5.11 dargestellt.

Stahl weist bei der Verwendung als Kathode über den gesamten Verlauf die niedrigste Spannung auf. Entscheidend ist aber der Anstieg der Zellspannung in Bezug auf die verstrichene Elektrolysezeit bzw. eingebrachte Ladung. Da im Hinblick auf den Stromverbrauch und die Langlebigkeit der Elektrolysezelle eine niedrige Spannung zu favorisieren ist, wird dieses Verhalten als ungünstig bewertet. Der Anstieg der Zellspannung weist darauf hin, dass der Ladungstransport im Elektrolyten zunehmend gehemmt wird. Wie im Anhang D.3 zu erkennen ist, wird der Elektrolyt mit zunehmendem Ladungseintrag verbraucht. Grund hierfür ist die kathodische Bildung von Nitrit (Gleichung (41)) [37,115]. Dieser Verbrauch des Elektrolyten kann gerade bei Proben mit hohen DOC-Gehalten und langen Messzeiten zu Problemen führen. Wird

Schwefelsäure als Basiselektrolyt verwendet, treten dieser Abfall der Leitfähigkeit und der damit verbundene Spannungsanstieg nicht auf. Aus diesem Grund wurde die Verwendung von Schwefelsäure zur Herstellung des Basiselektrolyten und zum Ansäuern der wässrigen Probe weiterführend untersucht (vgl. Kapitel 5.3).

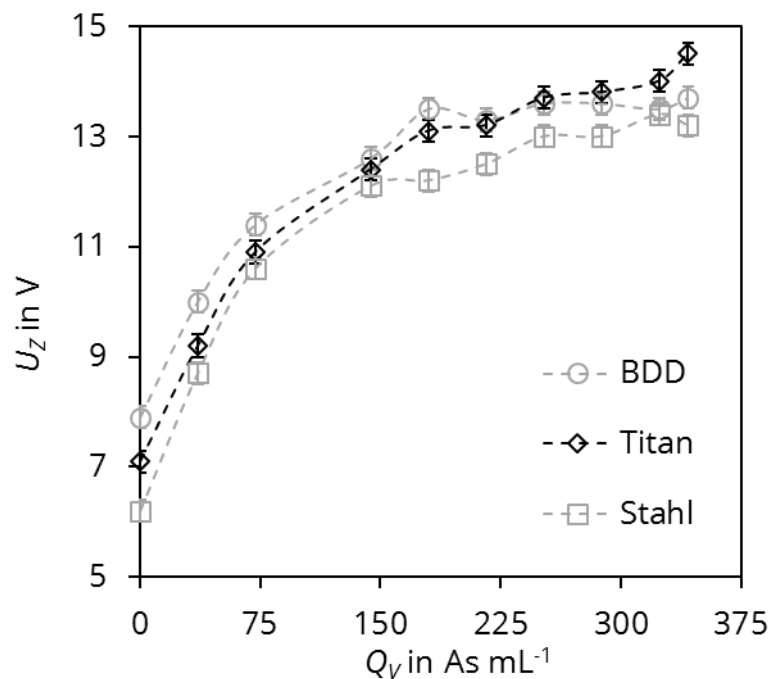


Abbildung 5.11: Zellspannung in Abhängigkeit von der eingetragenen Ladung und für verschiedene Kathodenmaterialien;  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{pH} = 1,4$ ,  $\kappa = 17,2 \text{ mS cm}^{-1}$ ,  $I = 1,2 \text{ A}$ ;  $j = 0,12 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $D = 0,025 \text{ cm}^{-1}$ .



### 5.2.2 pH und elektrische Leitfähigkeit des Grundelektrolyten

Bei der Untersuchung des Einflusses von pH und elektrischer Leitfähigkeit wurden sowohl Salpeter- als auch Schwefelsäure berücksichtigt, da die Verwendung beider Mineralsäuren jeweils Vor- und Nachteile aufweist. Bei der Verwendung von Salpetersäure konnte bei allen gewählten pH-Werten ein vollständiger DOC-Abbau innerhalb akzeptabler Zeiten erreicht werden. Beispielhaft ist dies für eine Stromstärke von 2 A in Abbildung 5.12 dargestellt. Untersuchungen bei weiteren Stromstärken lieferten vergleichbare Ergebnisse.

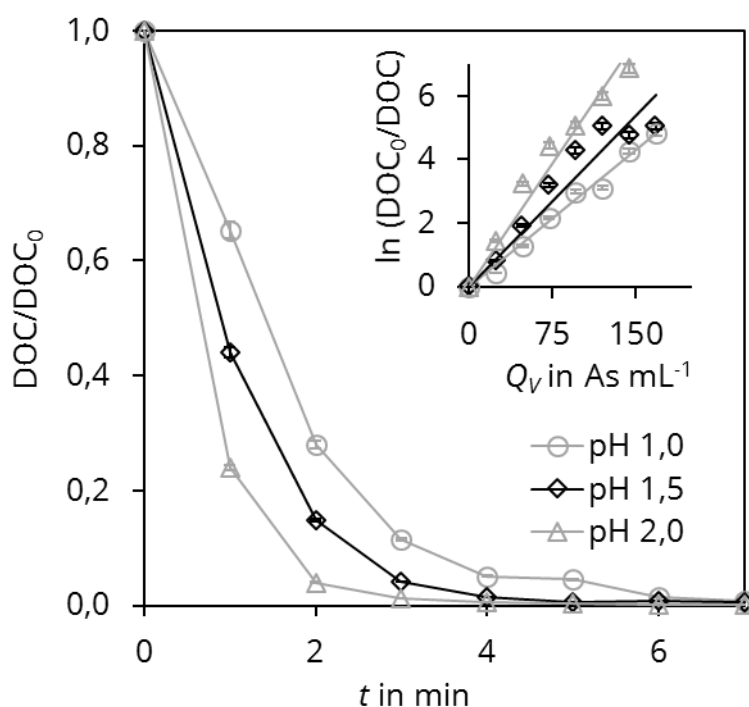


Abbildung 5.12: DOC-Abbau in Abhängigkeit vom pH-Wert; KHP,  $[\text{DOC}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{HNO}_3$ ;  $I = 2 \text{ A}$ ,  $j = 0,16 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $D = 0,024 \text{ cm}^{-1}$ .

Durch eine Erhöhung des pH-Wertes von 1 auf 2 konnte eine signifikante Beschleunigung des DOC-Abbaus festgestellt werden. Wie anhand der Abbaugeschwindigkeiten in Tabelle 5.6 zu erkennen ist, ist bei pH 2 ein mehr als doppelt so schneller DOC-Abbau zu verzeichnen. Dies widerspricht den Ergebnissen von Polcaro et al. [116].

Tabelle 5.6: Geschwindigkeitskonstanten des DOC-Abbaus in Abhängigkeit vom pH-Wert.

<b>pH</b>	<b>1,0</b>	<b>1,5</b>	<b>2,0</b>
<b><math>\kappa</math> in mS cm<sup>-1</sup></b>	<b>57,5</b>	<b>17,2</b>	<b>5,9</b>
<b><math>k_t</math> in min<sup>-1</sup></b>	0,389	0,613	0,895
<b><math>k_Q</math> in mL A<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup></b>	0,033	0,052	0,075
<b><math>R^2</math></b>	0,978	0,986	0,979

Die Erhöhung des pH-Wertes führt zu einer Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit von 57,5 auf 5,9 mS cm<sup>-1</sup>, dies wiederum führt zu einer zunehmenden Zellspannung. Dieser Umstand kann den beschleunigten Abbau allerdings nicht erklären, da die Elektrolyse galvanostatisch gesteuert wird. Grund für den beschleunigten Abbau ist die durch die pH-Wert-Erhöhung reduzierte Nitratkonzentration. Wie in Gleichung (41) gezeigt, wird Nitrat kathodisch zu Nitrit reduziert. Nitrit fungiert wiederum als  $\cdot\text{OH}$ -Radikalfänger (Gleichung (42)). Aus diesem Grund kann durch eine verringerte Nitratkonzentration, einhergehend mit einem pH-Wert-Anstieg, die Bedeutung der Konkurrenzreaktion verringert und der DOC-Abbau beschleunigt werden. Bei der Nutzung von Salpetersäure empfiehlt sich somit ein Kompromiss zwischen Nitratkonzentration und Leitfähigkeit. Dieser befindet sich im vorliegenden Fall und bei den untersuchten pH-Werten bei einem pH-Wert von 1,5.



Wird anstatt Salpetersäure Schwefelsäure für die Herstellung des Basiselektrolyten genutzt, zeichnet sich, begründet in einer anderen Zusammensetzung des Elektrolyten und damit einhergehender zusätzlicher Reaktionen ein anderes Bild ab. Dieser Umstand spielt im Rahmen der Elektrolytoptimierung eine besondere Rolle und wird ausführlich in Kapitel 5.3.3 diskutiert.

### 5.2.3 Chloridkonzentration

Erhöhte Salzgehalte in Realwasserproben können unter Umständen die elektrochemische Oxidation beeinflussen. Aus den experimentellen Daten in Tabelle 5.7 ist ersichtlich, dass ein Anheben der Chloridkonzentration zu einer Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit führt. Durch die Zugabe von  $100 \text{ mg L}^{-1}$  Chlorid wird die Reaktionsgeschwindigkeit um 19 % gesenkt, bei der Zugabe von  $500 \text{ mg L}^{-1}$  um 28 %. Chloridionen in wässriger Lösungen können sehr rasch mit  $\cdot\text{OH}$ -Radikalen unter Bildung von Intermediaten wie beispielsweise  $\cdot\text{ClOH}$ -Radikalen (Gleichung (43)) zu  $\cdot\text{Cl}$ -Radikalen (Gleichung (44)) reagieren [26]. Diese Reaktion stellt eine Konkurrenz zu dem elektrochemischen DOC-Abbau durch  $\cdot\text{OH}$ -Radikale dar. Dies bedeutet, dass Proben mit einer höheren Chloridkonzentration von beispielsweise  $500 \text{ mg L}^{-1}$  eine höhere eingetragene volumenspezifische Ladung für einen vollständigen Abbau benötigen. Bei gleicher Stromstärke verlängert sich damit die Analysezeit um ca. 28 %. Chloridkonzentrationen in dieser Höhe sind in der Regel nur in Meer- oder Abwässern zu erwarten.



Tabelle 5.7: Reaktionskonstanten des DOC-Abbaus in Abhängigkeit der Chloridkonzentration; KHP,  $[\text{DOC}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{pH} = 1,5$ ,  $\kappa = 17,2 \text{ mS cm}^{-1}$ ,  $I = 1,0 \text{ A}$ ,  $j = 0,12 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $D = 0,048 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

	<b>0,00 mg L<sup>-1</sup></b>	<b>100 mg L<sup>-1</sup></b>	<b>500 mg L<sup>-1</sup></b>
	<b>Cl<sup>-</sup></b>	<b>Cl<sup>-</sup></b>	<b>Cl<sup>-</sup></b>
<b><math>k_t</math> in min<sup>-1</sup></b>	0,656	0,533	0,476
<b><math>k_Q</math> in mL A<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup></b>	0,036	0,029	0,026
<b><math>R^2</math></b>	0,996	0,997	0,994

### 5.2.4 DOC-Ausgangskonzentration

In der Literatur ist der Einfluss der DOC-Ausgangskonzentration auf den elektrochemischen Abbau von gelösten organischen Kohlenstoff bisher nicht eindeutig beschrieben. Einige Autoren geben an, dass mit einer steigenden Ausgangskonzentration eine signifikante Abnahme der DOC-Abbaugeschwindigkeit beobachtet werden konnte [87]. Um die Reaktionsordnung des beschriebenen Abbaus zu untersuchen, wurde die DOC-Ausgangskonzentration in einem weiten Bereich zwischen 1...1000 mg L<sup>-1</sup> C variiert. Bei allen gewählten Konzentrationen konnte unter den vorgegebenen Bedingungen ein vollständiger DOC-Abbau innerhalb von 7 min erreicht werden. Widersprechend zu Aussagen in der Literatur [85,87,108] zeigte sich keine signifikante Abhängigkeit der Abbaugeschwindigkeit von der gewählten Anfangskonzentration, vgl. Tabelle 5.8 und Anhang D.4. Resultierend aus diesen Ergebnissen kann der DOC-Abbau in der ungeteilten Elektrolysezelle mit einer Reaktion pseudo-erster Ordnung beschrieben werden (Gleichung (32)).

Tabelle 5.8: Geschwindigkeitskonstanten des DOC-Abbaus in Abhängigkeit von [DOC]<sub>0</sub>; KHP, HNO<sub>3</sub>, pH = 1,5,  $\kappa = 17,2 \text{ mS cm}^{-1}$ ,  $I = 2,5 \text{ A}$ ,  $j = 0,2 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $D = 0,032 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

	<b>1 mg L<sup>-1</sup> C</b>	<b>10 mg L<sup>-1</sup> C</b>	<b>100 mg L<sup>-1</sup> C</b>	<b>1000 mg L<sup>-1</sup> C</b>
<b><math>k_t</math> in min<sup>-1</sup></b>	1,255 ± 0,088	1,139 ± 0,057	1,225 ± 0,086	1,220 ± 0,085
<b><math>k_Q</math> in mL A<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup></b>	0,042 ± 0,003	0,038 ± 0,002	0,041 ± 0,003	0,041 ± 0,003
<b>R<sup>2</sup></b>	0,988	0,996	0,991	0,989

### 5.2.5 DOC-Struktur

Die Kinetik des DOC-Abbaus basierend auf  $\cdot\text{OH}$ -Radikalen wird maßgeblich von der Struktur und der Ladung der betroffenen Stoffe beeinflusst [112,113]. Da der DOC als Stoffgemisch angesehen werden muss, ist es notwendig eine Methode zu entwickeln, welche eine Vielzahl an unterschiedlichen Stoffen vollständig abbauen kann. Hierzu zählen aromatische, aliphatische und (hetero-) zyklische Verbindungen. Die Verbindungen wurden ausgewählt, um ein breites Spektrum von leicht bis schwer mit  $\cdot\text{OH}$ -Radikalen oxidierbaren Stoffen einzubeziehen [75,90]. Die aus der Literatur entnommenen Abbauraten sind im Anhang A.3 aufgeführt. Wie in Abbildung 5.13 zu erkennen ist, konnten alle Stoffe innerhalb von 7 Minuten vollständig abgebaut werden. Die experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten sind im Anhang D.5 aufgelistet.

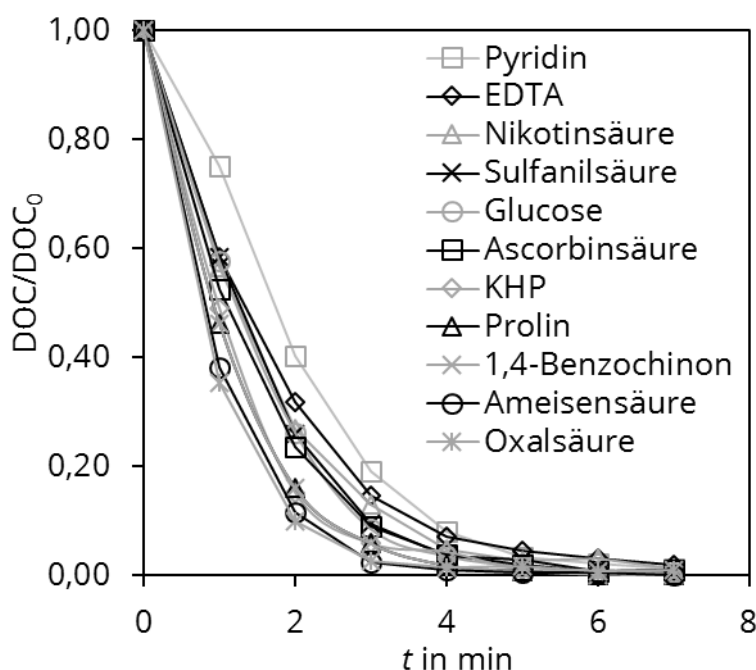


Abbildung 5.13: DOC-Abbau in Abhängigkeit von der chemischen Struktur (Fehler  $\leq 5\%$ );  $[\text{DOC}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{pH} = 1,5$ ,  $\kappa = 17,2 \text{ mS cm}^{-1}$ ,  $I = 2 \text{ A}$ ,  $j = 0,24 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $D = 0,048 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Pyridin zeigte hierbei die kleinste Geschwindigkeitskonstante. Bei einem pH-Wert von 1,5 liegt Pyridin als Kation vor ( $pK_s$  5,23 – Pyridiniumion). Eine Ursache für die kleinere Geschwindigkeitskonstante ist die auf Grund der positiven Ladung unterdrückte Diffusion zur positiv geladenen Anode und somit zum Reaktionsraum. Ein weiterer Grund liegt in der Protonierung des Moleküls und dem damit verbundenem Einfluss auf vorhandene Reaktionszentren im Molekül. Durch die Anlagerung des Protons steht das freie Elektronenpaar am Stickstoff nicht mehr für eine Oxidation zur Verfügung [117]. In Kombination führen diese zwei Umstände zu einem langsameren Abbau des Pyridins. Stoffe wie beispielsweise Ameisen- und Oxalsäure hingegen weisen einen anderen Trend auf. In der Literatur werden diese Stoffe als äußerst resistent gegenüber einer Oxidation bezeichnet [118], ließen sich in den vorliegenden Versuchen aber am effektivsten abbauen. Der Abbau von Sulfanilsäure erfolgt über Zwischenprodukte zu p-Benzochinon [119]. Dies erklärt die geringere Geschwindigkeitskonstante von Sulfanilsäure gegenüber p-Benzochinon. p-Benzochinon kann über eine Ringöffnung zu Ameisen- und Oxalsäure reagieren, womit die Oxidationsreihe fortgesetzt und die Größenordnung der Geschwindigkeitskonstanten erklärt wird. EDTA, L-Prolin und Nikotinäure liegen unter den gegebenen Bedingungen ebenso wie Pyridin positiv geladen vor. Die positive Ladung wirkt dem Stofftransport zur Anode entgegen und verringert auf diese Weise die Geschwindigkeitskonstante des Abbaus.

In der beschriebenen Elektrolysezelle ist es unter gegebenen Bedingungen somit zwar möglich, eine Vielzahl an unterschiedlichen Stoffen vollständig abzubauen. Die Unterschiede in der Abbaugeschwindigkeit auf Grund von Struktur und Ladung führen jedoch zu Unsicherheiten bei der Bestimmung eines Stoffgemisches wie dem DOC. Es ist daher angebracht, dieser Limitierung entgegenzuwirken. Möglich ist dies durch zwei Maßnahmen. Eine Möglichkeit ist die Einbringung eines Oxidationsmittels, das Stoffe, die stabil gegenüber einer Oxidation mit  $\cdot\text{OH}$ -Radikalen sind, zu oxidieren vermag, beispielsweise durch einen anderen Reaktionsmechanismus des Oxidationsmittels. Die zweite Möglichkeit ist eine Vergrößerung des Reaktionsraumes, wodurch der Transportlimitierung entgegengewirkt und der Reaktionsraum für die stattfindende Oxidation vergrößert wird. Diese Möglichkeiten werden im folgenden Kapitel (5.3) im Detail untersucht.

### 5.3 Limitierung durch Struktur und Stofftransport

Bei den zuvor beschriebenen Untersuchungen konnte bereits gezeigt werden, dass die untersuchte DOC-Aufschlussmethode in weiten Bereichen ein großes Potential aufweist. Es wurde jedoch festgestellt, dass beispielsweise die Struktur einen Einfluss auf die Kinetik des DOC-Abbaus einzelner Substanzen haben kann. Begründet liegt dies entweder in einer hohen Stabilität der Struktur gegenüber einer Oxidation mittels  $\cdot\text{OH}$ -Radikalen oder einer stofftransportlimitierten Diffusion zum Ort der Reaktion. Zudem konnte in Kapitel 5.1.4 gezeigt werden, dass eine beliebige Steigerung des Elektrolysestromes nicht zu einem linearen Anstieg der Abbaugeschwindigkeit führt.  $\cdot\text{OH}$ -Radikale liegen an der Anodenoberfläche in einem großen Überschuss vor. Die in unmittelbarer Umgebung der Anodenoberfläche vorhandene Organik wird auf Grund der im Überfluss vorliegenden  $\cdot\text{OH}$ -Radikale rasch abgebaut. Der Abbau der Organik ist folglich vom Transport zur Anodenoberfläche abhängig. Aus diesem Grund wurden weiterführende Untersuchungen zur Überwindung dieser Limitierungen durchgeführt. Verfolgt wurde ein Ansatz mit sekundären Oxidationsmitteln, die sowohl einen von  $\cdot\text{OH}$ -Radikalen abweichenden Oxidationsmechanismus aufweisen als auch eine Oxidation im Flüssigkeitsbulk ermöglichen.

#### 5.3.1 In-situ-Synthese sekundärer Oxidationsmittel

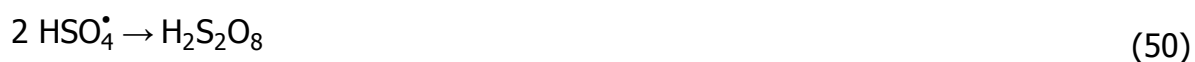
In der Regel ist der Einsatz verschiedener anorganischer Säuren als Grundelektrolyt möglich. Wie in der Literatur [120] beschrieben, scheint eine Verwendung eines  $\text{HNO}_3$ -basierten Elektrolyten für die elektrochemische Oxidation von organischen Stoffen geeignet zu sein. Wie unter 5.2.1 festgestellt, weist  $\text{HNO}_3$  jedoch signifikante Defizite in der Stabilität auf. Diese Defizite treten bei der Verwendung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als Elektrolyt nicht auf. Die beschriebene Nebenreaktion von Sulfat zu Persulfat [114] reduziert die Stromeffizienz nur scheinbar. Zusätzlich zur anodischen Peroxodisulfatproduktion können ebenfalls in situ Sulfatradikale gebildet werden. Die Produktion von Sulfatradikalen kann durch eine Erhöhung des Sulfatgehaltes im Baselektrolyten positiv beeinflusst werden. Berechnungen auf der Basis der Dichtefunktionaltheorie konnten zeigen, dass im Gegensatz zu früheren Annahmen [121,122] Sulfatradikale bevorzugt durch direkten Elektronentransfer an der Anode erzeugt werden [122] und nicht über das Zwischenprodukt Peroxodischwefelsäure:



Sulfatradikale können auch durch die zuvor erzeugten  $\bullet\text{OH}$ -Radikalen unter gleichzeitiger Bildung von Wasser generiert werden [114,122]:



Peroxodischwefelsäure und Peroxodisulfat werden nachfolgend durch eine Kombination von zwei Hydrogensulfat- oder zwei Sulfatradikalen gebildet [122]:



Peroxodischwefelsäure ist weitestgehend inert und muss entweder durch einen nukleophilen Angriff, mittels UV-Strahlung oder thermisch zu  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  aktiviert werden [28]:



Im Verlaufe der vorliegenden Arbeit konnte anhand von gesonderten Batchversuchen (vgl. Kapitel 4.1.5) gezeigt werden, dass weder eine thermische noch eine metallkatalysierte Aktivierung stattfindet. Dies bezieht sich auf den vollständigen Abbau der Organik im vorliegenden System innerhalb von 7 Minuten. Die experimentellen Daten hierzu sind im Anhang D.6 und D.7 dargestellt. Eine UV-basierte Aktivierung ist auf Grund der Bauart der Zelle auszuschließen. Die Generierung von  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -Radikalen ist demzufolge nur durch die direkte anodische Bildung bzw. durch die Aktivierung von Peroxodisulfat mittels  $\bullet\text{OH}$ -Radikalen möglich.

Im Folgenden wurden Untersuchungen durchgeführt, um die Bildung sekundärer Oxidationsmittel in Abhängigkeit der Sulfatkonzentration näher zu überprüfen. Hierbei wurden metastabile Oxidationsmittel wie Peroxodisulfat und Wasserstoffperoxid analysiert, da kurzlebige Substanzen wie Radikale bei der Probenahme nach der



Elektrolyse am Zellausgang nicht mehr vorhanden sind. In Abbildung 5.14 ist die Konzentration der gesamten Oxidationsmittel in Abhängigkeit von der Sulfatkonzentration und Elektrolysezeit dargestellt. Hierbei bezieht sich die Sulfatkonzentration stets auf den Gesamtsulfatgehalt ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Sulfat +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Sulfat). Die In-situ-Produktion der gemessenen Oxidationsmittel nimmt mit steigender Sulfatkonzentration zu. Die Konzentration der gesamten Oxidationsmittel beträgt bei einem Sulfatgehalt von  $368 \text{ mmol L}^{-1}$  nach 90 Sekunden ungefähr  $28 \text{ mmol L}^{-1}$ . Bei einem Sulfatgehalt von  $240 \text{ mmol L}^{-1}$  sinkt die Oxidationsmittelkonzentration auf 40 % dieses Wertes, bei  $112 \text{ mmol L}^{-1}$  auf 13 % und bei einem schwefelsauren Basiselektrolyten ohne  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Zusatz auf unter 1 %. Untersuchungen bei anderen pH-Werten lieferten vergleichbare Ergebnisse und sind im Anhang D.8 exemplarisch aufgeführt.

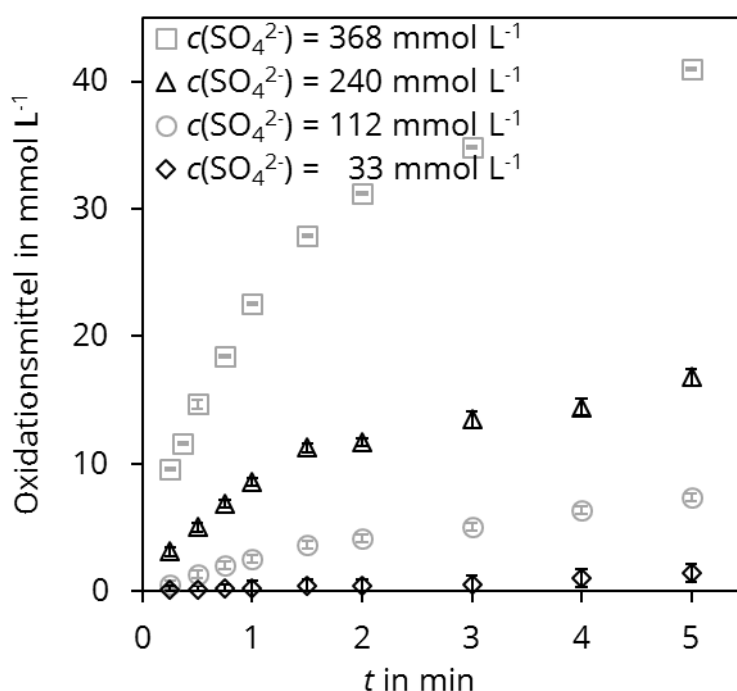


Abbildung 5.14: Konzentration der gesamten gemessenen Oxidationsmittel in Abhängigkeit der Elektrolysezeit und der Sulfatkonzentration;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{pH} = 1,4$ ,  $I = 4,0 \text{ A}$ ,  $j = 0,17 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $D = 0,013 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Zur Erfassung, welches Oxidationsmittel vorliegt, wurde zusätzlich eine spezifische  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Analytik durchgeführt. Hierbei konnte festgestellt werden, dass die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration während der gesamten Elektrolyse zwei Größenordnungen unter der

gesamten Oxidationsmittelkonzentration liegt (vgl. Anhang D.9). Nach 90 Sekunden liegen  $0,08 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$  vor, dies entspricht weniger als 0,3 % der gesamt gemessenen Oxidationsmittel. Dieses Verhältnis wird durch Literaturangaben bestätigt [29]. Da der verwendete  $\text{I}_3^-$ -Nachweis unspezifisch ist, kann es sich bei den restlichen 99,7 % der Oxidationsmittel im vorliegenden System sowohl um Ozon, Peroxomonosulfat als auch um Peroxodisulfat handeln. Ozon ist bei Raumtemperatur schlecht in Wasser löslich [74] und wird während der Elektrolyse durch das Trägergas ausgetrieben. Peroxomonosulfat zerfällt sehr wahrscheinlich während der Elektrolyse direkt an der BDD-Elektrode [122]. Die geringen Mengen an  $\text{H}_2\text{O}_2$  entstehen in Folgereaktionen aus  $\cdot\text{OH}$ -Radikalen, durch Rekombination bzw. Reaktion mit Peroxomonosulfat und durch einen möglichen Zerfall von Peroxodisulfat [122]. Demzufolge handelt es sich bei den gesamten vorliegenden Oxidationsmitteln nahezu vollständig um Peroxodisulfat.

### 5.3.2 DOC-Abbau in Abhängigkeit von der Sulfatkonzentration

Unter Berücksichtigung der Bildung sekundärer Oxidationsmittel in Abhängigkeit von der Sulfatkonzentration ist davon auszugehen, dass die Konzentration von Sulfat im Elektrolyten einen signifikanten Einfluss auf den DOC-Abbau hat. Aus diesem Grund wurde die vollständige Oxidation verschiedener DOC-Lösungen in Abhängigkeit von der Sulfatkonzentration untersucht. Der pH wurde konstant bei 1,4 gehalten und die Sulfatkonzentration variierte im Bereich 33...368 mmol L<sup>-1</sup>. Abbildung 5.15 zeigt das CO<sub>2</sub>-Detektorsignal in Abhängigkeit von der Sulfatkonzentration.

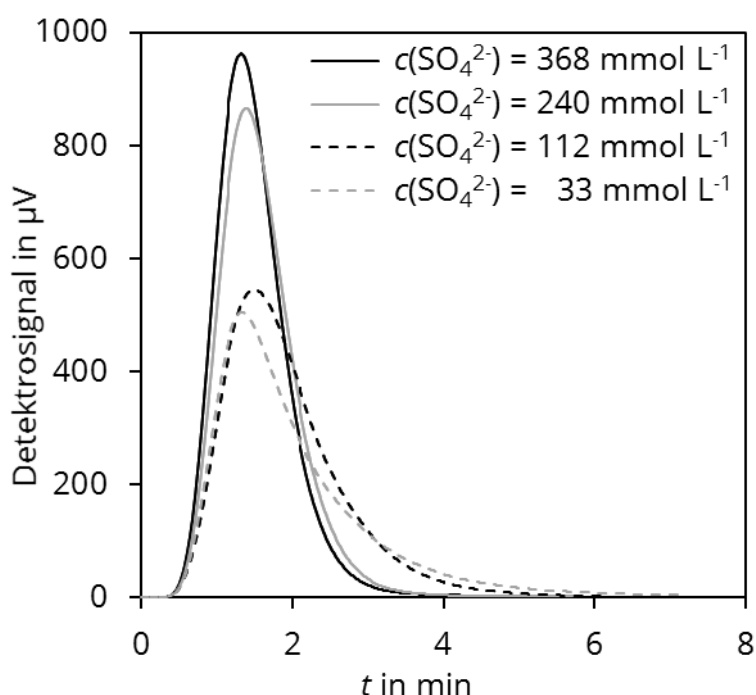


Abbildung 5.15: DOC-Abbau in Abhängigkeit von der Sulfatkonzentration; Pyridin,  $[\text{DOC}]_0 = 5,0 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{pH} = 1,4$ ,  $I = 4,0 \text{ A}$ ,  $j = 0,17 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $D = 0,013 \text{ cm}^{-1}$ .

Der signifikante Einfluss der Sulfatkonzentration auf die Kinetik des DOC-Abbaus ist eindeutig an der veränderten Signalform und der Analysezeit zu erkennen. Mit steigender Sulfatkonzentration erhält man ein schärferes CO<sub>2</sub>-Signal am Detektor. Die Versuche wurden mittels der Parameter Tailingfaktor und Analysedauer ausgewertet. Die entsprechenden Kenndaten sind in Abbildung 5.16 aufgeführt. Der Tailingfaktor ist ein Maß für die Peaksymmetrie. Berechnet wird der Tailingfaktor aus dem Quotienten des Abstandes vom Peakmaximum/Retentionszeit ( $t_h$ ) zur Peakfront und des

Abstandes vom Peakmaximum zum Peakende in 10% der Peakhöhe. Der Tailingfaktor steigt mit abnehmender Sulfatkonzentration von 1,7 auf 2,3. Die Analysezeit zeigt mit der Zunahme von 3,9 auf 6,2 Minuten einen ähnlichen Trend. Die Ergebnisse für die Sulfatkonzentrationen von 240 und 368 mmol L<sup>-1</sup> unterscheiden sich nur geringfügig, während eine signifikante Verschlechterung bei einer reduzierten Konzentration von 112 bzw. 33 mmol L<sup>-1</sup> auftritt. Dies belegt die Abhängigkeit des DOC-Abbaus von der Sulfatkonzentration und weist auf eine zusätzliche Bildung von SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>-Radikalen hin.

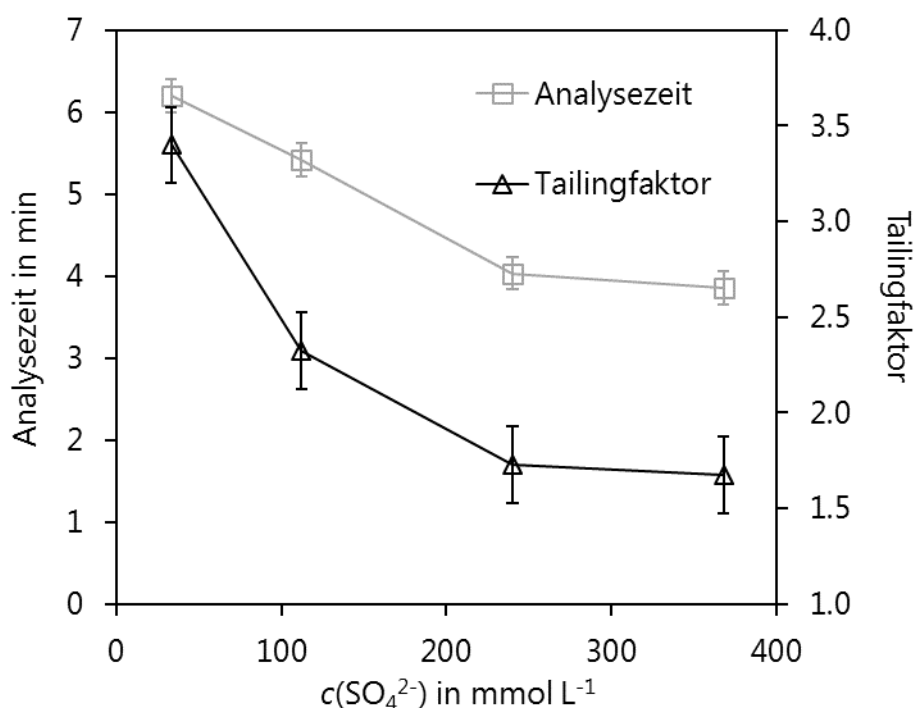


Abbildung 5.16: Peakparameter des DOC-Abbaus in Abhängigkeit von der Sulfatkonzentration; Pyridin, [DOC]<sub>0</sub> = 5,0 mg L<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH = 1,4,  $I = 4,0$  A,  $j = 0,17$  A cm<sup>-2</sup>,  $D = 0,013$  cm<sup>-1</sup>.

Wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben, weisen SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>-Radikale einen anderen Reaktionsmechanismus auf als <sup>•</sup>OH-Radikale [28]. Insbesondere bei strukturell sehr unterschiedlichen Stoffen ist somit die Kombination von <sup>•</sup>OH- und SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>-Radikale für einen raschen Abbau sehr effizient und spart Zeit und Energie. Zusätzlich wird der

Stofftransportlimitierung durch die deutlich längere Lebenszeit der  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -Radikale entgegengewirkt. Diese ist  $10^4$  mal höher als die von  $^{\bullet}\text{OH}$ -Radikalen und bewirkt, dass die  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -Radikale vergleichsweise weiter in den Zellraum hinein diffundieren [123]. Durch diesen Umstand wird der Reaktionsraum signifikant vergrößert. Deutlich wird dieser Umstand bei einem direkten Vergleich der Abbaukinetik von KHP und Pyridin mit bzw. ohne den Zusatz von Sulfat im Elektrolyten. Dies ist in Abbildung 5.17 dargestellt. Ein pH-Wert von 1,4 und eine Sulfatkonzentration von  $240 \text{ mmol L}^{-1}$  führen unter den vorliegenden Bedingungen zu einer nahezu vollständigen Kompensierung der Limitierungen durch Struktur und Transport.

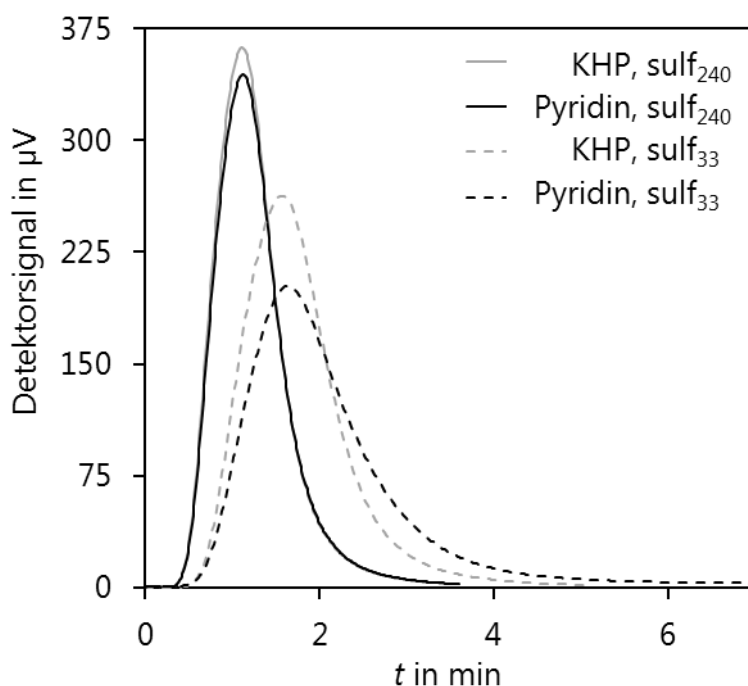


Abbildung 5.17: Vergleich der Abbaukinetik von Pyridin und KHP mit ( $\text{sulf}_{240}$ ) und ohne ( $\text{sulf}_{33}$ ) Sulfatzusatz;  $[\text{DOC}]_0 = 5,0 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{pH} = 1,4$ ,  $I = 4,0 \text{ A}$ ,  $j = 0,17 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $D = 0,013 \text{ cm}^{-1}$ .

### 5.3.3 Verhalten des pH-Wertes bei Erhöhung der Sulfatkonzentration

Während der In-situ-Produktion von Peroxodisulfat werden kathodisch Hydroxidionen erzeugt. Im Gegensatz zur  $\cdot\text{OH}$ -Radikalproduktion erfolgt jedoch keine Freisetzung von Protonen:



Hierdurch kommt es während der Elektrolyse mit sulfatangereichertem Basiselektrolyten zu einem Anstieg des pH-Wertes. Aus diesem Grund wurden durch Abbruchmessungen pH-Zeit-Verläufe ermittelt. Die resultierenden pH-Verläufe sind in Abbildung 5.18 dargestellt. Es konnte gezeigt werden, dass bei einem Anfangs-pH-Wert von  $\geq 2$  der pH-Wert der Lösung rasch in den basischen Bereich umschlägt. Entscheidend ist für den vorliegenden Anwendungszweck der pH-Schwellenwert von 4,4. Dieser Wert liegt 2 Einheiten unter der logarithmischen Dissoziationskonstante der Kohlensäure [74]. Bei Erreichen bzw. Überschreiten dieses Schwellenwertes liegt ein signifikanter Anteil des gebildeten  $\text{CO}_2$  in gelöster Form als  $\text{HCO}_3^-$  vor und kann nicht mittels des verwendeten NDIR-Detektors quantifiziert werden. Aus Abbildung 5.18 ergeben sich deswegen nach Abzug der Systemtotzeit effektive Messabbruchzeiten von 2,1 min für einen Anfangs-pH-Wert von 2,0, 3,8 min für pH 1,7, 11 min für pH 1,4 und größer 24 min für einen Anfangs-pH-Wert von pH 1,1. Ein Vergleich mit der Analysedauer zeigt, dass ab einem pH-Wert von 2 nicht mehr das gesamte  $\text{CO}_2$  am Detektor quantifiziert werden kann. Bei Verwendung von Modellwässern ist ein pH-Wert von 1,7 für eine rasche und vollständige Analyse ausreichend, im Anbetracht der variierenden Zusammensetzung von Realwasserproben ist jedoch ein pH-Wert von 1,4 zu empfehlen.

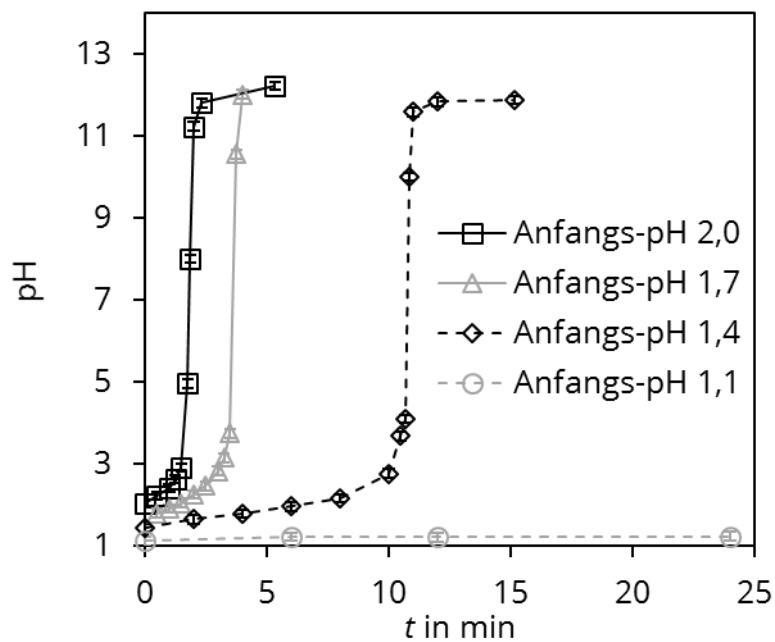


Abbildung 5.18: pH-Zeitverlauf während der Elektrolyse bei erhöhter Sulfatkonzentration und in Abhängigkeit vom Anfangs-pH-Wert;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $c(\text{SO}_4^{2-}) = 368 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $I = 4,0 \text{ A}$ ,  $j = 0,17 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $D = 0,013 \text{ cm}^{-1}$ .

#### **5.4 Zusammenfassung der ablaufenden Elektrolyseprozesse**

Auf Grundlage der vorgestellten Prozesse sind in Abbildung 5.19 die maßgeblichen Reaktionen, ablaufend während der Elektrolyse und dem damit verbundenen DOC-Abbau, schematisch zusammengefasst. Der Zellraum wurde dafür in eine anodische und eine kathodische Reaktionszone sowie den Flüssigkeitsbulk gegliedert. Die Hauptreaktionen an der Anode der Elektrolysezelle sind die Bildung von  $\cdot\text{OH}$ - und  $\text{SO}_4\cdot^-$ -Radikalen.  $\cdot\text{OH}$ -Radikale werden direkt aus Wasser generiert, während  $\text{SO}_4\cdot^-$ -Radikale neben der direkten Bildung aus Sulfat auch über das Zwischenprodukt Peroxodisulfat erzeugt werden können. Weiterhin von zentraler Bedeutung ist die Oxidation organischer Substanzen durch  $\cdot\text{OH}$ - und  $\text{SO}_4\cdot^-$ -Radikale an der Anodenoberfläche und durch  $\text{SO}_4\cdot^-$ -Radikale im Flüssigkeitsbulk. Die entscheidende Reaktion im kathodischen Reaktionsraum ist die Produktion von Wasserstoff, welcher neben des, in einer Konkurrenzreaktion an der Anode, gebildeten Sauerstoffs als internes Trägergas zum Austreiben und Transport des gebildeten Kohlenstoffdioxids genutzt wird. Während die Nebenreaktionen, die zur Bildung von Wasserstoffperoxid und Ozon führen, einen gewissen Nutzen für die Oxidation der organischen Substanzen aufweisen, führen die Bildung von hypochloriger Säure und Chlorat auf Anodenseite und die Reduktion von Peroxodisulfat und hypochloriger Säure auf Kathodenseite ausschließlich zur Minderung der Effizienz und können als Konkurrenzreaktionen bezeichnet werden.



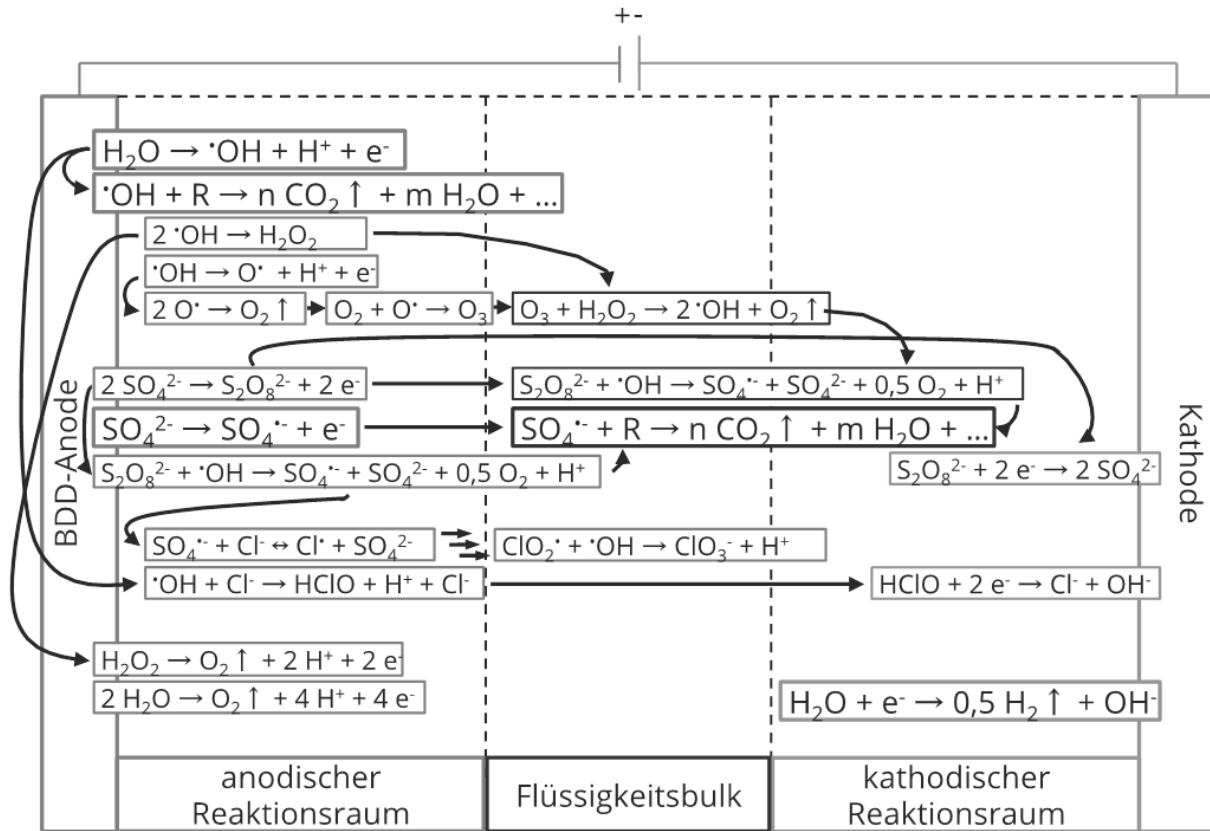


Abbildung 5.19: Qualitative Zusammenfassung der maßgeblichen Reaktionen während der Elektrolyse.

## **5.5 Technische Entwicklung des Prototyps (Betriebsführung)**

Nach Optimierung der verfahrenstechnischen und hydrochemischen Parameter erfolgte der Aufbau eines portablen Prototyps. Im Verlaufe der Arbeit wurde der Prototyp kontinuierlich weiterentwickelt, um eine zuverlässige und anwendungsfreundliche Variante anzufertigen. Die Kernpunkte dieses Prozesses werden im Folgenden kurz zusammengefasst.

### **5.5.1 Ausblasen des anorganisch gebundenen Kohlenstoffs**

Durch Ansäuern der wässrigen Probe wird der anorganische Kohlenstoff in  $\text{CO}_2$  überführt. Vor der Analyse des DOC muss dieses aus der Probe entfernt werden. Um unabhängig von einem externen Trägergasvorrat zu sein, wurde hierfür eine Membranpumpe im Prototyp installiert. Die hiermit geförderte Umgebungsluft wird mittels Aktivkohle und eines  $\text{CO}_2$ -Filter von flüchtigen organischen Substanzen bzw.  $\text{CO}_2$  gereinigt und anschließend in die Elektrolysezelle geleitet. Die Einleitung der gereinigten Luft erfolgt durch die Kathode in den unteren Bereich der Elektrolysezelle. Die Regulierung des Luftstroms erfolgt direkt vor der Elektrolysezelle und lässt die Einstellung verschiedener Volumenströme zu.

### **5.5.2 Transport des Kohlenstoffdioxids**

Durch die Zersetzung der organischen Substanzen in der Wasserprobe wird eine definierte Menge an  $\text{CO}_2$  produziert. Mit Hilfe dieses  $\text{CO}_2$  ist es möglich, nach vorangegangener Kalibrierung, die Menge an gelöstem Kohlenstoff in der Wasserprobe zu berechnen. Daher ist es von größter Wichtigkeit, einen schnellen und vollständigen Transport dieses  $\text{CO}_2$  zur Detektionseinheit sicherzustellen. Dieser Transport ist prinzipiell mit dem intern produzierten Elektrolysegas und optional auch mit einem extern eingespeisten Gas möglich. Um diesen Transport zu optimieren, wurde mit Natrium- und Natriumhydrogencarbonat als anorganische Modellstoffe nach DIN 1484 [93] gearbeitet. Durch die Vermeidung von organisch gebundenem Kohlenstoff, wurde die Unabhängigkeit von möglichen Einflüssen durch die Abbaukinetik gewährleistet. Wie in Abbildung 5.20 dargestellt, hat der

Trärgasvolumenstrom (TGV) einen signifikanten Einfluss auf die Signalform des konzentrationsabhängigen NDIR-Detektors.

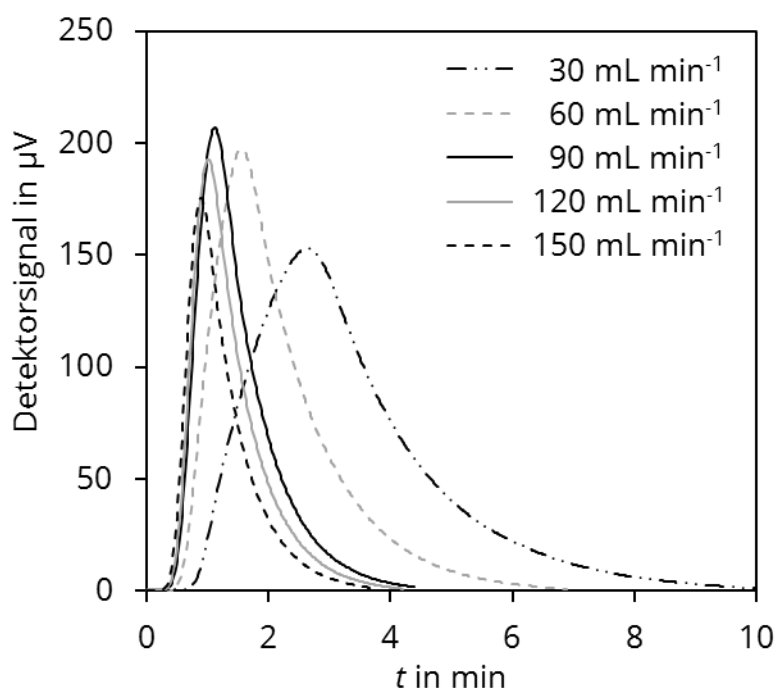


Abbildung 5.20: Kurvenverläufe des CO<sub>2</sub>-Detektorsignals in Abhängigkeit vom externen Trärgasvolumenstrom.

Die entsprechenden Parameter und ihre Abhängigkeit vom Trärgasstrom sind in Tabelle 5.9 aufgelistet. Ein durch die installierte Membranpumpe erhöhter externer Trärgasvolumenstrom ( $TGV_{\text{ext}}$ ) von 30 auf 90 mL min<sup>-1</sup> führt zu einer signifikant besseren Form der Signalkurve, mit einer um 55 % kleineren Peakbreite und einem um 10 % verringerten Tailingfaktor. Ein weiter erhöhter  $TGV_{\text{ext}}$  führt nur zu einer geringfügigen Verringerung der Peakbreite, gleichzeitig steigt aber der Tailingfaktor wieder an und die Empfindlichkeit in Form der Integralfläche und Peakhöhe nimmt weiter ab.

Tabelle 5.9: Peakparameter des CO<sub>2</sub>-Detektorsignals in Abhängigkeit vom internen (TGV<sub>int</sub>) bzw. externen Trägergasvolumenstrom (TGV<sub>ext</sub>);  $h$  – Peakhöhe,  $b_{h10}$  – Peakbreite in 10 % Höhe.

	<b>TGV in mL min<sup>-1</sup></b>	<b><math>t_h</math> in min</b>	<b><math>h</math> in <math>\mu V</math></b>	<b>Integral in <math>\mu V \cdot \text{min}</math></b>	<b><math>b_{h10}</math> in min</b>	<b>Tailing- Faktor</b>
<b>TGV<sub>ext</sub></b>	<b>30</b>	2.58	168	453	5.10	3.1
	<b>60</b>	1.53	210	359	3.43	2.9
	<b>90</b>	1.11	206	233	2.27	2.8
	<b>120</b>	0.95	200	199	2.03	3.2
	<b>150</b>	0.90	182	167	1.88	3.3
<b>TGV<sub>int</sub></b>	<b>30</b>	2.28	217	439	3.30	1.4
	<b>40</b>	1.53	237	393	1.97	1.2
	<b>60</b>	1.28	233	345	1.55	1.2
<b>TGV<sub>ext</sub> + TGV<sub>int</sub></b>	<b>90 mL (50 + 40)</b>	0.95	252	222	1.05	1.2

In Abhängigkeit von der angelegten Stromstärke wird an den Oberflächen der Elektroden Elektrolysegas erzeugt. Dieses Gasgemisch aus Wasser- und Sauerstoff kann für den CO<sub>2</sub>-Transport verwendet werden. In Abbildung 5.21 ist der Transport mit intern erzeugtem Trägergas dargestellt. Da der Volumenstrom des intern erzeugten Trägergases (TGV<sub>int</sub>) abhängig von der angelegten Stromstärke ist, ist er durch die Zellspannung begrenzt. Wie in Tabelle 5.9 gezeigt, verbessert ein erhöhter TGV<sub>int</sub> von 30 mL min<sup>-1</sup> auf 40 mL min<sup>-1</sup> den CO<sub>2</sub>-Transport signifikant, was zu einen 15 % kleineren Tailingfaktor und einer um 40 % verringerten Peakbreite führt. Ein weiter gesteigerter TGV<sub>int</sub> auf 60 mL min<sup>-1</sup> verbessert den CO<sub>2</sub>-Transport nicht signifikant, reduziert aber die Empfindlichkeit um ca. 12 %.

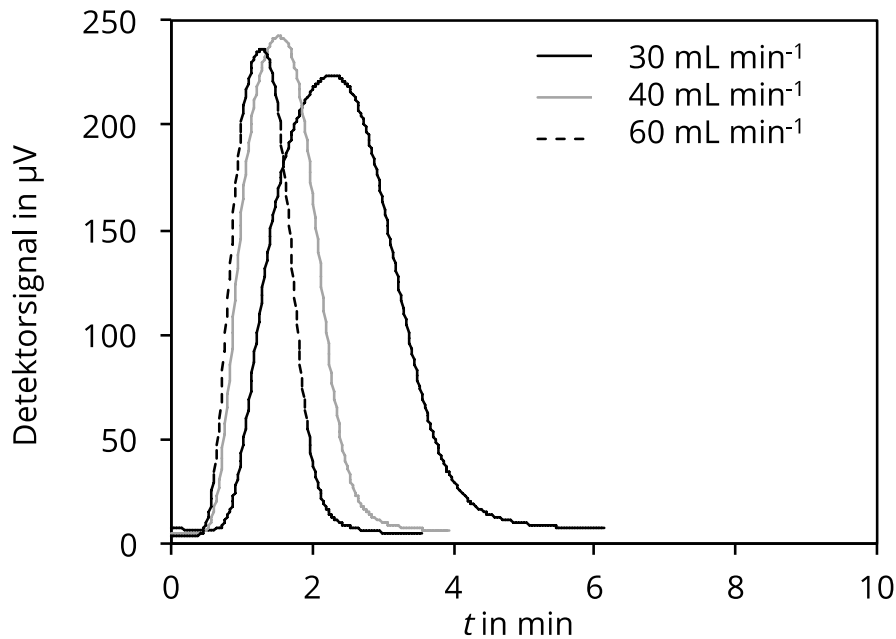


Abbildung 5.21: Kurvenverläufe des CO<sub>2</sub>-Detektorsignals in Abhängigkeit vom internen Trägergasvolumenstrom.

Weiterhin zeigt der Vergleich des Transportes mit externem und internem Trägergas signifikante Unterschiede. Bei einem beispielhaften TGV von 60 mL min<sup>-1</sup> wird ersichtlich, dass der CO<sub>2</sub>-Transport mit internem Gas wesentlich effektiver ist als der Transport mit externem Trägergas. Der Tailingfaktor ist um 59 % und die Peakbreite um 55 % reduziert. Durch das intern erzeugte Trägergas ist sowohl ein schnelleres Austreiben als auch ein schnellerer Transport des erzeugten CO<sub>2</sub> möglich. Dies ist möglich aufgrund der Erzeugung von sehr feinen Elektrolysegasblasen an den Elektrodenoberflächen. Da die Produktion von internem Trägergas allerdings begrenzt ist erscheint es sinnvoll, internes und externes Trägergas für einen insgesamt rascheren CO<sub>2</sub>-Transport zu kombinieren. Wie in Tabelle 5.9 gezeigt, wird durch die Kombination von extern gefördertem und intern produziertem Trägergas eine vergleichsweise optimale Peakform erreicht. Dieser Umstand führt zu einem schnelleren und genaueren Analyseergebnis.

### 5.5.3 Trocknung des Analyse-gases

Beim Verlassen der Zelle weist das zu analysierende Gasgemisch eine Feuchtigkeit von 100 % auf. Die Verwendung eines NDIR-Detektors erfordert eine Trocknung des Gasstromes [124]. Notwendig ist dies, um langfristig die Empfindlichkeit des Detektors nicht abzuschwächen. Zudem hat, wie in Abbildung 5.22 dargestellt, die im Gasstrom vorhandene Feuchte einen Einfluss auf das Detektorsignal bzw. dessen Empfindlichkeit. Ein weiterer positiver Effekt des getrockneten Gasstroms ist eine effektive Temperaturkontrolle. Dies ist wichtig, da die Absorption im NDIR-Detektor von der Gastemperatur beeinflusst werden kann [125].

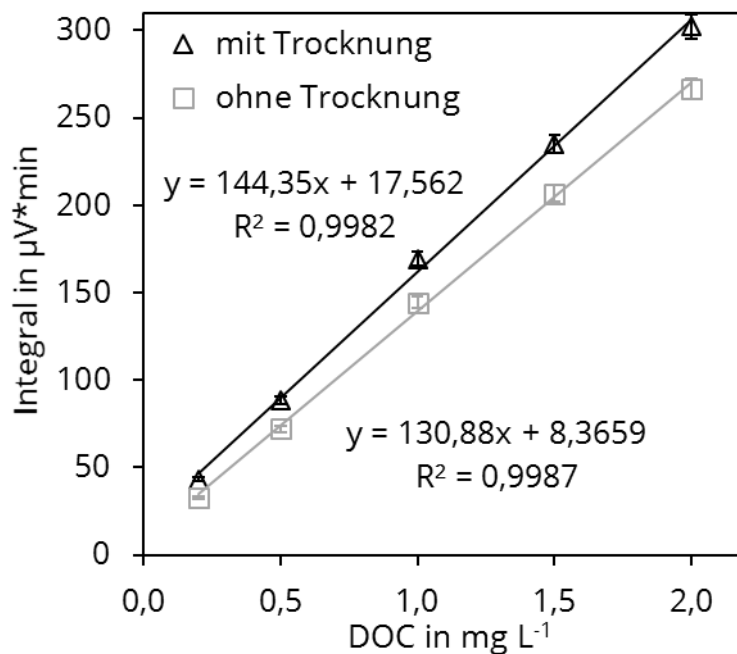


Abbildung 5.22: Korrelation des Detektorsignals und der DOC-Konzentration mit und ohne Trocknung des Analyse-gases.

Prinzipiell kann die Trocknung durch Kühlung, Adsorption oder Absorption erfolgen [6,126–128]. Vorteilhaft an einer Gastrocknung durch Kühlung unter den Taupunkt ist der kontinuierliche Betrieb ohne die Notwendigkeit, regelmäßig Trocknungsmittel erneuern zu müssen. Normalerweise geschieht dies mit Hilfe eines Peltierelements [129]. Dessen hoher Stromverbrauch stellt jedoch für ein portables Gerät einen Nachteil dar. Trocknung mittels eines Adsorptionsmittels kann durch eine dynamische Trocknung realisiert werden [126]. Von Nachteil ist hierbei die diskontinuierliche Betriebsweise durch den notwendigen Austausch des Trocknungsmittels. Das

verwendete Trocknungsmittel sollte sich bei Wasseraufnahme nicht ausdehnen, inert sein und eine hohe Adsorptionskapazität aufweisen [126,130]. Gängige Trockenmittel wie  $\text{CaH}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  scheiden aufgrund von Explosionsgefahr bei Kontakt mit Wasser bzw. einer hohen Kapazität für die  $\text{CO}_2$ -Adsorption aus [126,131]. Zeolith und Silicagel weisen jeweils eine Adsorptionskapazität von über 20 % auf und können einfach regeneriert werden. Da es bei diesen Trocknungsmitteln aber auch zu einer  $\text{CO}_2$ -Adsorption kommen kann, sind diese ebenfalls nicht für die vorliegende Anwendung geeignet [131].  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  ist auf Grund einer sehr hohen Kapazität von 48 % als Trocknungsmittel sehr attraktiv. Es muss allerdings beachtet werden, dass vollständig getrocknetes  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  bei Kontakt mit einem Reduktionsmittel wie Wasserstoff explosiv ist. Ein Kontakt von  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  mit Raumluft reicht jedoch aus, um die notwendige Feuchte im Trocknungsmittel zu garantieren und gleichzeitig die Kapazität nicht zu stark abzuschwächen [132]. Auf Basis dieser Betrachtung wurde eine entsprechende Säule ( $V \approx 10 \text{ cm}^3$ ) mit  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  in das System integriert. Um die mögliche Analysezeit ohne Wechsel des Trocknungsmittels zu erhöhen, wurden zusätzlich sowohl ein Siphon als auch ein passiver Trocknungsschlauch im Aufbau vorgeschaltet. Im Siphon wird die Gasfeuchte durch Kondensation verringert. Der angeschlossene Trocknungsschlauch besitzt eine semipermeable Membran, wodurch die Feuchte des Gasgemisches aufgrund des Feuchtigkeitsgradienten auf die Umgebungsluftfeuchte reduziert werden kann. Für extreme Anwendungssituationen bei besonders hohen Luftfeuchten kann im DIATOC II zudem eine Gaswäsche mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zwischengeschaltet werden. Geprüft wurde das gesamte System in einem abgeschlossenen Raum, in dem Luftfeuchten zwischen 30 % und 100 % realisiert werden konnten.

#### 5.5.4 Stromversorgung des portablen Prototyps

Die Stromversorgung eines portablen Gerätes kann durch die Verwendung eines Akkumulators realisiert werden. Ein Akkumulator ist eine Kombination wieder aufladbarer galvanischer Elemente. Am verbreitetsten sind der Lithiumionen-, der Nickelmetallhydrid- und der Bleiakkumulator [133]. Für den Einsatz in einem portablen Prototyp sind vor allem das Gewicht, die Leistungsdichte und Energiedichte als auch die Dauerhaltbarkeit und Sicherheit von entscheidender Bedeutung [134].

Bei einem galvanostatischen Betrieb der Elektrolysezelle mit 4 A und einer maximalen Spannung von 15 V lässt sich unter Berücksichtigung des zusätzlichen Verbrauchs durch Kühlung (2,7 W) und weiterer Verbraucher wie beispielsweise Steuerungselektronik, Membranpumpe usw. (30 W) die benötigte Leistung im laufenden Elektrolysebetrieb berechnen:

$$P = U \times I = 15 \text{ V} \times 4 \text{ A} + 2,7 \text{ W} + 30 \text{ W} = 92,7 \text{ W} \approx 93 \text{ W} \quad (56)$$

Während der Probenvorbereitung und des Austreibens des anorganischen Kohlenstoffs fällt die benötigte Leistung für die Elektrolysezelle (60 W) weg und beträgt somit 33 W. Berücksichtigt man für die Probenvorbereitung und das Austreiben des anorganischen Kohlenstoffs 8 Minuten und für die Analysezeit 7 Minuten, kann man die notwendige Energie für eine Stunde Messzeit berechnen:

$$W = P \times t = \left[ \left( 93 \text{ W} \times \frac{7}{15} \right) + \left( 33 \text{ W} \times \frac{8}{15} \right) \right] \times 1 \text{ h} = 61 \text{ Wh} \quad (57)$$

Strebt man eine durchgängige Messzeit von gut sechs Stunden an, bedeutet das für einen Bleiakkumulator ein Gewicht von etwa 11 kg. Lithiumionen- und Nickelmetallhydridakkumulatoren liegen mit etwa 3,3 kg bei einem Drittel des Gewichts [133,134]. Grund für das stark variierende Gewicht sind die großen Unterschiede in Leistungs- und Energiedichte [133–135]. Die Leistungsdichte beschreibt die maximale gewichtsspezifische Dauerleistung. Die Energiedichte beschreibt hingegen die gewichtsspezifisch gespeicherte, elektrische Energie. Die Optimierung eines Akkumulators zu einer hohen Energiedichte führt zu einer niedrigen Leistungsdichte und umgekehrt. Besonders große Unterschiede gibt es in der Leistungsdichte mit 20 W kg<sup>-1</sup> beim Bleiakkumulator, über 200 W kg<sup>-1</sup> beim Nickelmetallhydridakkumulator bis hin zum Lithiumionenakkumulator mit 1000 W kg<sup>-1</sup>.



Ein großer Vorteil des Nickelmetallhydridakkumulator ist die hohe Anzahl an Ladezyklen (1800 bei max. 90 %iger Entladung). Dieser weist nahezu die doppelte Dauerhaltbarkeit auf als Blei- und Lithiumionenakkumulatoren [134,136]. Sicherheitstechnisch gesehen ist der Lithiumionenakkumulator problematisch. Aufgrund der Brandgefahr [133] ist die Mitnahme als Fracht in Passagierflugzeugen nicht möglich [137]. Für Nickelmetallhydridakkumulatoren gelten diese Beschränkungen nicht. Zusammen mit der hohen Haltbarkeit und dem relativ niedrigen Gewicht erscheint dieser am geeignetsten für einen Einbau in einem portablen Analysegerät. Es ist anzumerken, dass während der Laufzeit dieser Arbeit der Betrieb des Analysators ausschließlich über Netzanschluss erfolgte.

## 5.6 Bewertung und Gewichtung der untersuchten Parameter

Die untersuchten verfahrenstechnischen und hydrochemischen Parameter sowie die technische Entwicklung des Prototyps in Bezug auf die Betriebsführung werden im Folgenden hinsichtlich ihrer Bedeutung für den DOC-Abbau und eine verlässliche Detektion des gebildeten  $\text{CO}_2$  beurteilt. Zudem erfolgt eine Ableitung optimaler Bedingungen für die vorgestellte Analysemethode. In Abbildung 5.23 erfolgt eine Einteilung in Parameter mit einem großen (I), mittleren (II) und geringen (III) Einfluss auf die Analysemethode.

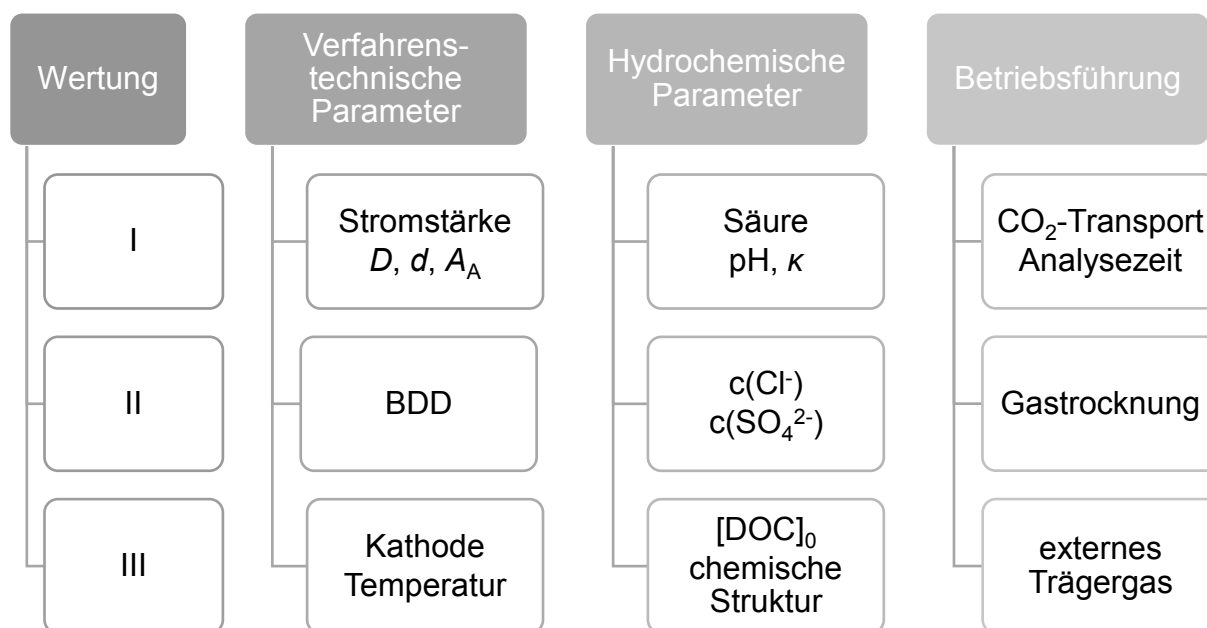


Abbildung 5.23: Zusammenfassung und Wertung der untersuchten Parameter.

Die angelegte Stromstärke hat einen großen Einfluss auf die Abbaugeschwindigkeit der organischen Substanzen in der Elektrolysezelle. Befindet man sich nicht im transportlimitierten Bereich des DOC-Abbaus, führt eine Erhöhung der Stromstärke zu einem schnelleren Eintrag der benötigten Ladungsmenge in die Probenmatrix und somit zu einem beschleunigten DOC-Abbau. Um diesen Effekt auszunutzen und den Bereich der Transportlimitierung zu meiden, wurde mit 4 A eine optimale Stromstärke ausgewählt. Direkt abhängig vom Elektrolysestrom ist zudem die Produktion des internen Trärgases. Dieses bestimmt maßgeblich die Effektivität des Austreibens und Transports und somit die quantitative Bestimmung des gebildeten  $\text{CO}_2$ . Es konnte gezeigt werden, dass bei einer Stromstärke von 4 A ein Trärgasvolumenstrom von ca.  $40 \text{ mL min}^{-1}$  erzeugt wird, welcher einen zufriedenstellenden Transport des  $\text{CO}_2$

ermöglicht. Durch die zusätzliche Nutzung von gereinigter Luft als externes Trägergas kann der Transport geringfügig beschleunigt werden. Die Summe aus Abbau-, Austreibungs- und Transportgeschwindigkeit bestimmt die gesamte Analysezeit. Die Analysezeit sollte im Hinblick auf den Stromverbrauch des portablen Prototyps möglichst gering gehalten werden und somit einen Zeitraum von 7 Minuten nicht überschreiten. Innerhalb dieses Zeitraums war es möglich, den DOC in jeder gemessenen Probe vollständig abzubauen.

Wie gezeigt werden konnte, ist eine kleine Zellkonstante zu bevorzugen. Durch einen kleinen Elektrodenabstand und eine große aktive Elektrodenfläche kann die zum vollständigen DOC-Abbau benötigte volumenspezifische elektrische Ladung schnell in das System eingebracht werden. Wegen der Gefahr eines Kurzschlusses beträgt der minimal zu realisierende Elektrodenabstand 0,3 cm. Mit einer aktiven Elektrodenoberfläche von  $23,3 \text{ cm}^2$  ergibt sich hierbei eine Zellkonstante von  $0,013 \text{ cm}^{-1}$ . Die zu messenden Proben werden angesäuert, zum einen um den gelösten anorganischen Kohlenstoff zu entfernen und zum anderen um die Leitfähigkeit der Probe anzuheben. Hierfür wurde anfangs Salpetersäure verwendet, aber wegen der Instabilität dieser Säure als Elektrolyt durch Schwefelsäure ersetzt. Um die notwendige Ladung bei einer angemessenen Zellspannung und Wärmetönung in das System einzubringen, sollte die elektrische Leitfähigkeit der Probe mindestens  $5,9 \text{ mS cm}^{-1}$  betragen. Ab dieser Leitfähigkeit kann die entstehende Wärme rasch über die Aluminiumaußenhülle abtransportiert werden. Das pH-Wert-Optimum liegt bei 1,4. Bei kleineren pH-Werten steigt die Analysedauer und bei größeren pH-Werten kann der Elektrolyt bei längeren Messzeiten in den basischen Bereich umschlagen, wodurch eine korrekte Bestimmung des DOC nicht mehr möglich wäre.

Außerdem ist die Zusammensetzung der Probe von Bedeutung, wie z. B. der Gehalt von  $\text{Cl}^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$ . Die Anwesenheit von  $\text{Cl}^-$  führt zu Nebenreaktionen und verlangsamt auf diese Weise den DOC-Abbau. Bis zu einer Konzentration von  $500 \text{ mg L}^{-1}$  Chlorid kann der DOC-Abbau trotz erhöhten Energiebedarfs in einer akzeptablen Zeit realisiert werden. Mit steigender  $\text{SO}_4^{2-}$  Konzentration, sowohl durch natürlichen Ursprung als auch durch die Aufstockung des Elektrolyten, beschleunigt sich der DOC-Abbau. Aus ökonomischer Sicht ist eine optimale  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentration bei  $240 \text{ mmol L}^{-1}$  erreicht, da eine weitere Erhöhung zu keiner wesentlichen Beschleuni-

gung des DOC-Abbaus mehr führt. Auf Grund des nachgewiesenen effizienten DOC-Abbaus in diesem Elektrolyten spielt weder die DOC-Ausgangskonzentration noch die strukturelle Zusammensetzung des DOC eine entscheidende Rolle.

Aus verfahrenstechnischer Sicht ist ebenfalls die Wahl einer geeigneten BDD-Anode wichtig. Eine Kristallinität mit einer Korngröße von 2,16  $\mu\text{m}$  sollte für einen raschen DOC-Abbau nicht unterschritten werden. Einen geringen Einfluss hat hingegen die Wahl der Kathode. Zu beachten sind hierbei lediglich kleinere Spannungsänderungen und die Langzeitstabilität beispielsweise bei Proben mit sehr hohem Salzgehalt. Aus technischer Sicht notwendig für eine einwandfreie Detektion im NDIR-Detektor und somit als wichtig einzuordnen, ist die Trocknung des Analyse-gases. Hierfür bieten sich in einem portablen Analysegerät insbesondere Magnesiumperchlorat und Schwefelsäure in Kombination mit einem passiven Trocknungsschlauch an.

## 5.7 Überprüfung des Prototyps

### 5.7.1 Validierung der DOC-Bestimmungsmethode

Zur Validierung der neu entwickelten Methode wurden die analytischen Bestimmungs- und die Nachweisgrenze nach DIN 32 645 ermittelt [92]. Für eine erfolgreiche Validierung müssen folgende drei Bedingungen erfüllt sein. Die gemessenen Kalibrierstandards müssen normalverteilt und voneinander unabhängig sein. Im gesamten Kalibrierbereich muss Varianzhomogenität bestehen. Die Kalibrierfunktion muss eine Linearität aufweisen. Zur Auswertung der Messsignale wurde das Peakintegral genutzt. In Tabelle 5.10 sind die bestimmten Kenngrößen für die Kalibrierfunktion nach Leerwertmethode angegeben. Alle weiteren bestimmten Kennwerte der Kalibrierfunktion sind im Anhang D.10 aufgeführt. Die Ergebnisse belegen, dass die DIN-Anforderungen hinsichtlich Reproduzierbarkeit, Genauigkeit und Empfindlichkeit erfüllt werden. Mit einer Bestimmungsgrenze (BG) von  $0,31 \text{ mg L}^{-1}$ , einer Verfahrensstandardabweichung von 2,4 % und einer Linearität in einem großen Bereich ( $0,1 \dots 1000 \text{ mg L}^{-1} \text{ C}$ ) eignet sich diese DOC-Analysemethode für eine Vielzahl von realen Wassermatrizes und Proben. Dies schließt Oberflächen- und Grundwässer ebenso mit ein wie Trink- und Abwässer.

Tabelle 5.10: Kenngrößen der validierten Kalibrierfunktion; DIATOC II, Pyridin,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{pH} = 1,4$   $c(\text{SO}_4^{2-}) = 240 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $I = 4,0 \text{ A}$ ,  $j = 0,17 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $D = 0,013 \text{ cm}^{-1}$ .

Kenngrößen	Werte
<b>Nachweisgrenze</b>	$0,10 \text{ mg L}^{-1} \text{ C}$
<b>Bestimmungsgrenze</b>	$0,31 \text{ mg L}^{-1} \text{ C}$
<b>rel. Verfahrensstandardabweichung</b>	2,4 %
<b>Linearität</b>	$0,1 \dots 1000 \text{ mg L}^{-1} \text{ C}$
<b>Korrelationskoeffizient</b>	0,9992

### 5.7.2 Messung von Realwasserproben

Um die Funktionalität der entwickelten Prototypen zu überprüfen, wurde von einer Vielzahl zum Teil sehr unterschiedlicher Realwasserproben der DOC-Gehalt bestimmt. Die Messwerte unter Verwendung der beiden Prototypen DIATOC I und DIATOC II wurden mit denen, die mittels thermokatalytischer Hochtemperaturoxidation bestimmt wurden, verglichen. Die erste Messung von Realwasserproben in größerem Rahmen wurde nach der Entwicklung des ersten Prototyps (DIATOC I) während eines Monitorings in Indien im Oktober 2016 durchgeführt. Dies diente zum einen dem Zweck, die analytische Methode zu prüfen und zum anderen die Praktikabilität der technischen Umsetzung des DIATOC I zu erproben. Die erzielten Messergebnisse und der Vergleich zur HTC sind in Abbildung 5.24 dargestellt. Die beprobten Standorte des durchgeführten Monitorings sind im Anhang C.1 aufgeführt. Die dabei ermittelten Einzelwerte befinden sich im Anhang D.11.

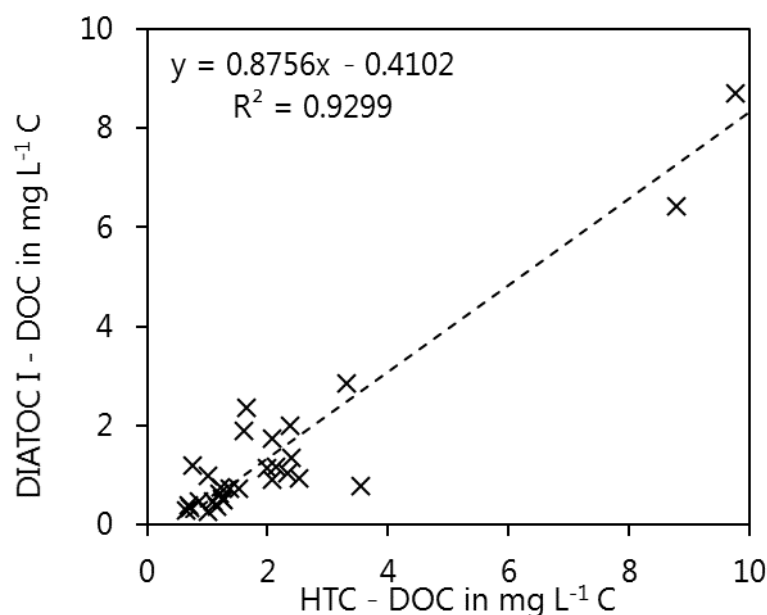


Abbildung 5.24: DOC-Monitoring-Daten vom Oktober 2016 und Vergleich zwischen dem Prototyp (DIATOC I) und HTC.

Anhand der aufgenommenen Daten musste ein Minderbefund der DOC-Bestimmung durch den Prototyp festgestellt werden. Ersichtlich wird dies durch die parallel verschobenen Korrelation und der signifikant von eins abweichenden Steigung. Insbesondere im niedrigen Konzentrationsbereich liegt eine erhebliche Streuung der Messwerte vor. Zu diesem Zeitpunkt wurde salpetersaurer Basiselektrolyt verwendet, wodurch sich die erhaltenen Abweichungen auf eine unvollständige Oxidation der organischen Substanzen in der Probe zurückführen lassen. Gleichzeitig war die technische Ausführung des genutzten Prototyps im Bezug auf die Trägergasregulierung und Probendosierung nicht vollständig ausgereift. Trotz dieser Mängel erwies sich die Methodik als vielversprechend, weshalb, wie zuvor beschrieben, eine weitere Optimierung angestrebt wurde.

Nach der weiterführenden technischen Optimierung des Prototyps (DIATOC II) und dem Einsatz des sulfathaltigen Grundelektrolyten ( $240 \text{ mmol L}^{-1}$ ) wurden 2018 weitere umfassende Messungen von Realwasserproben vorgenommen. Diese Messungen schließen wiederum Proben eines Monitorings in Nordindien mit ein, des Weiteren wurden mehrere Wässer aus Deutschland und Dänemark vermessen, um eine große Variabilität zu gewährleisten. Die Probenstandorte und Einzelwerte sind im Anhang D.12 aufgeführt. Der Vergleich zwischen DIATOC II und HTC ist in Abbildung 5.25 dargestellt. Deutlich zu erkennen ist die Übereinstimmung der gemessenen Werte des DIATOC II und der HTC im gesamten Messbereich. Insbesondere im Messbereich nahe der Bestimmungsgrenze konnte der Streuung der Messwerte signifikant entgegengewirkt werden (vgl. auch Anhang D.13). Aus dieser Korrelation wird deutlich, dass die mit Hilfe des Prototyps gewonnenen Daten valide sind und für die Beurteilung der allgemeinen Wasserqualität bzw. des Prozesses der Uferfiltration der beprobten Standorte in Nordindien genutzt werden können.

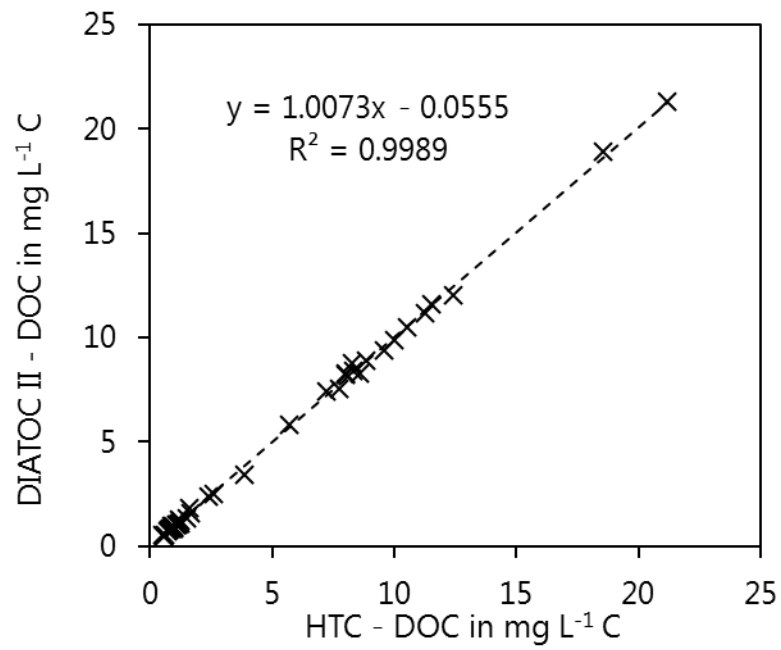


Abbildung 5.25: DOC-Messungen von Realwasserproben mit sulfathaltigem Basis-elektrolyten (240 mmol L<sup>-1</sup>) mit DIATOC II und Vergleich zur HTC-Bestimmung.



## 5.8 Ergebnisse des DOC-Monitorings in Nordindien

Wie zuvor beschrieben, wurde das Monitoring entlang der Flüsse Yamuna, Ganges und ihrer Hauptzuflüsse durchgeführt (vgl. Abbildung 4.4). Im Laufe der Arbeit wurden fünf Probenahmen im Zeitraum von Oktober 2015 bis Juni 2018 durchgeführt. Bei vier Probenahmen (Oktober 2016, Oktober 2017, März 2018 und Juni 2018) erfolgte der Einsatz eines DOC-Prototyps. Für jede dieser Probenahmen war die Entnahme von Wasserproben aus den zuvor festgelegten Brunnen vorgesehen. Dies konnte nur teilweise durchgeführt werden. Im Allgemeinen wird aus den beprobten Brunnen nur periodisch Wasser gefördert und in Reservoirs zwischengespeichert. Hinzu kam, dass durch regelmäßiges Versagen des Stromnetzes die Förderzeiten der einzelnen Brunnen nicht konsequent geplant werden konnten. Aus diesen Gründen erfolgte nicht bei jeder Probenahme die Beprobung aller Brunnen und teilweise mussten Brunnenproben direkt nach einer mehrstündigen Förderpause entnommen werden, wodurch es sich bei diesen Brunnenproben nicht zwangsläufig um Uferfiltrat handeln muss. Durch diesen Umstand ergaben sich zum Teil Lücken in den Monitoringdaten. Im Folgenden werden exemplarische Ergebnisse des Monitorings diskutiert.

In Tabelle 5.11 aufgeführt sind typische Messwerte für alle beprobten Standorte. Hier aufgeführt ist jeweils die DOC-Konzentration des zugehörigen Oberflächenwassers und eines ausgewählten Brunnens, der aufgrund der Lage einen großen Anteil an Uferfiltrat enthält. Wasserproben von Standorten in Uttarakhand weisen eine sehr geringe Konzentration an organischen Substanzen auf ( $0,50 \dots 0,88 \text{ mg L}^{-1}$ ). Die recht niedrigen Werte sind vergleichbar mit ähnlichen Oberflächengewässern und Studien [13,138]. Der Fluss Yamuna hingegen weist durch die hohe Einspeisung von Abwasser durch die Metropolen Delhi, Mathura und Agra einen ungleich höheren DOC-Gehalt auf ( $6,31 \dots 8,70 \text{ mg L}^{-1}$ ). Unabhängig von der Oberflächenwasserkonzentration des DOC wiesen alle zur gleichen Zeit beprobten Brunnen einen niedrigeren DOC-Gehalt auf. Der Grad der Verringerung zwischen Fluss- und Brunnenwasser variiert stark und ist abhängig von den standortspezifischen Bedingungen. Im Allgemeinen sind die Eliminierungsraten bei kleineren DOC-Gehalten im Ganges ebenfalls kleiner ( $5,7 \dots 62 \%$ ) als bei den höheren DOC-Gehalten in der Yamuna ( $68 \dots 84 \%$ ). Zu beachten ist außerdem, dass eine Reduzierung des DOC-Gehalts ebenfalls durch

Mischeffekte zustande kommen kann. Dies wäre der Fall, falls der Brunnen neben Uferfiltrat ebenfalls mit DOC-armen Grundwasser gespeist wird. Im Allgemeinen sind die Eliminierungsraten vergleichbar mit den wenigen in der Literatur aufgelisteten Werten [138,139]. Anhand der ermittelten Eliminierungsraten kann im Allgemeinen die Funktion der Uferfiltration an den beprobten Standorten bestätigt werden. Durch die Reduzierung der Organik wird beispielsweise die mögliche Bildung von Desinfektionsnebenprodukten z. B. bei einer nachfolgenden Chlorung vermindert. Ebenso werden möglicherweise nachgeschaltete Membran- und Aktivkohlefilter durch den reduzierten DOC-Gehalt weniger belastet.

Tabelle 5.11: Ausgewählte DOC-Monitoring-Daten Oktober 2017.

	<b>Oberflächenwasser</b> <b>DOC in mg L<sup>-1</sup> C</b>	<b>Brunnenwasser</b> <b>DOC in mg L<sup>-1</sup> C</b>	<b>Eliminierungsrate</b> <b>in %</b>
<b>Karnaprayag</b>	0,82	< BG	> 62
<b>Gauchar</b>	0,80	0,70	13
<b>Agastmuni</b>	0,50	0,24	52
<b>Srinagar</b>	0,65	0,33	49
<b>Satpuli</b>	0,57	0,35	39
<b>Haridwar</b>	0,88	0,83	5,7
<b>Delhi</b>	8,70	2,50	71
<b>Mathura</b>	6,31	2,03	68
<b>Agra</b>	6,65	1,09	84

Die entwickelte Methodik zur Vor-Ort-Analyse des DOC kann sich neben durchzuführenden Monitorings in abgelegenen Gebieten ebenso bei Kriseninterventionen als hilfreich erweisen. In Abbildung 5.26 ist der DOC-Verlauf des Flusses Ganges bzw. des Gangeskanals und eines Uferfiltratbrunnens zwischen diesen Wasserläufen bei Haridwar über drei Monate abgebildet. In diesem Beispiel kommt es am 30.11.15 zu einer Konzentrationsspitze des DOC im Flusswasser. Auf Grund des Puffereffektes der Uferfiltration ist zu erkennen, dass die Konzentrationsspitze erst mit zeitlicher Verzö-

gerung und in abgeschwächter Form im Brunnenwasser zu detektieren ist. Grund hierfür ist der verzögerte Fluss durch die gesättigte Zone im Sediment bei einem gleichzeitig stattfindenden biologischen Abbau der organischen Substanzen im Wasser. Sollte diese Konzentrationsspitze beispielsweise durch eine Havarie ausgelöst sein, bleibt trotz des Puffereffekts nur eine kurze Zeitspanne, um auf diese Situation zu reagieren und die Qualität des gewonnenen Trinkwassers sicherzustellen. Werden die Proben nach Entnahme nicht direkt gemessen, sondern erst nach langwierigem Transport, ist nicht sichergestellt, dass rechtzeitig und im angemessenen Rahmen auf die Situation reagiert werden kann.

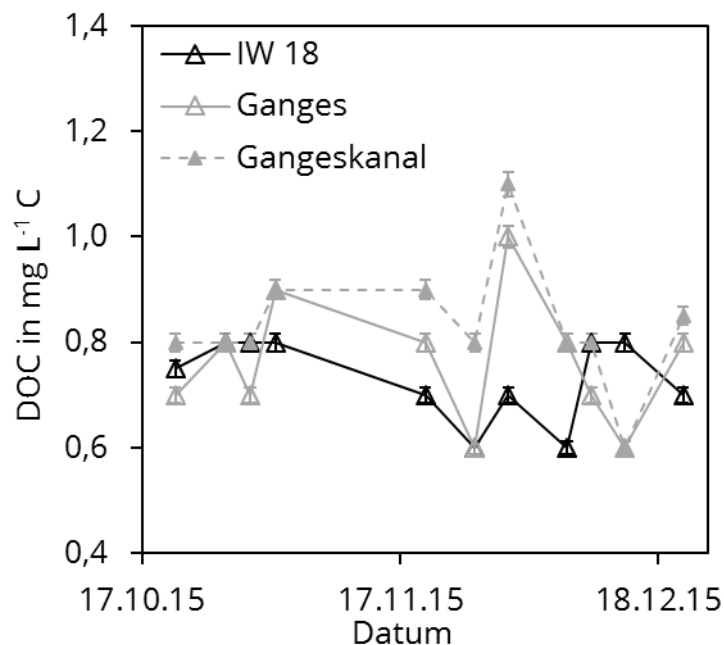


Abbildung 5.26: Zeitlicher DOC-Verlauf in der Nach-Monsunzeit im Oberflächen- und Brunnenwasser.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Zu Beginn dieser Arbeit wurde gezeigt, dass die erforderliche, örtlich und zeitlich hoch aufgelöste Überwachung von Gewässern bzw. die Sicherung dezentraler Trinkwassergewinnungsanlagen nicht immer ausreichend durch die etablierten DOC-Bestimmungsmethoden gewährleistet werden kann. Durch den Bedarf hochreiner Chemikalien und Trägergase, die Verwendung von komplexer, nicht für den Feldeinsatz geeigneter Technik oder auch die starke Beeinträchtigung durch wechselnde Probenmatrix ist mit diesen herkömmlichen Systemen kein flexibles Vor-Ort-Monitoring durchzuführen. Dies trifft insbesondere auf Gebiete mit einer schlecht ausgebauten (Labor-)Infrastruktur zu. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit eine DOC-Bestimmungsmethode entwickelt und optimiert, mit der eine schnelle, robuste und flexible Vor-Ort-Analytik realisiert werden kann.

Für den oben benannten Zweck wurde eine miniaturisierte Elektrolysezelle für den elektrochemischen Abbau des DOC in einer wässrigen Probe entwickelt. Als Oxidationsmittel dienen hierbei in situ produzierte  $\cdot\text{OH}$ - und  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ -Radikale. Die Auswertung der aktuellen Literatur zeigte, dass sich für diesen Zweck auf Grund der Materialeigenschaften im besonderen Maße BDD-Elektroden eignen. Weitere maßgebliche Parameter, die Einfluss auf den DOC-Abbau nehmen, konnten im Rahmen dieser Arbeit systematisch untersucht und optimiert werden. Hierzu zählt zum einen der Einfluss der verfahrenstechnischen Parameter Zellgeometrie, Anoden- bzw. Kathodenmaterial, Stromstärke, Temperatur sowie die interne Trägergasentwicklung und zum anderen die Abhängigkeit von hydrochemischen Parametern wie pH und Leitfähigkeit, Art der Säure, Chlorid- und Sulfatkonzentration sowie Struktur und Konzentration des DOC. Die systemeigene Stofftransportlimitierung und die strukturelle Vielfalt der Analyten stellten hierbei eine besondere Herausforderung dar. Durch die systematische Optimierung der genannten Parameter konnten eine Elektrolysezelle und eine Methodik entwickelt werden, mit denen ein komplexes Stoffgemisch wie der DOC vollständig und effizient abgebaut und quantifiziert werden kann.

In einem weiteren Schritt konnte die Elektrolysezelle in ein portables System integriert werden. Daraus resultierend wurde in zwei Schritten ein anwendungsbereiter Prototyp (DIATOC II) bereitgestellt. Dieser Prototyp weist ein kompaktes und robus-

tes Design auf, wodurch eine Anwendung in anspruchsvollen Monitoringkampagnen gewährleistet ist. Die entwickelte DOC-Bestimmungsmethode wurde anhand entsprechender DIN-Normen validiert. Die ermittelte Bestimmungsmethode und die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse lassen einen flexiblen Einsatz der Methode im Rahmen der Analytik von sowohl Oberflächen- und Grundwässern als auch Trink- und Abwässern zu. Beachtet werden muss allerdings, dass eine erhöhte Chloridkonzentration in der Probe zu verlängerten Analysezeiten und damit einhergehend zu einem erhöhten Energiebedarf führen kann. Zudem kann es bei der Verwendung einer Stahlkathode zu Korrosionserscheinungen kommen. Aus diesem Grund ist bei der Analyse von beispielsweise Meerwasser die Verwendung einer Titan- anstatt der üblicherweise verwendeten Stahlkathode zu empfehlen.

Der DOC-Gehalt in einer Vielzahl von Realwasserproben wurde bestimmt und mit Werten aus der Bestimmung mittels des etablierten Verfahrens der thermokatalytischen Hochtemperaturoxidation verglichen. Die erhaltene Korrelation wies hierbei das entwickelte Verfahren und die etablierte Methode als gleichrangig aus. Abschließend konnte der entwickelte DOC-Analysator im Rahmen des Projektes NIRWINDU in einem laufenden Umweltmonitoring zur Evaluation der Effizienz verschiedener Uferfiltrationsstandorte erfolgreich eingesetzt werden.

Standzeituntersuchungen der Elektroden, insbesondere der Kathoden, wurden im Rahmen dieser Arbeit auf Grund des zeitlichen Anspruches nicht systematisch durchgeführt. In einem begrenzten Rahmen konnte festgestellt werden, dass eine über den Zeitraum von zwei Jahren genutzte BDD-Anode keine Effizienzeinbußen im Hinblick auf den DOC-Abbau und im Vergleich mit einer fabrikneuen BDD-Anode aufweist. Sowohl dieser Umstand als auch Standzeituntersuchungen bezüglich verschiedener Kathodenmaterialien und Matrices sollten jedoch systematisch und in einem größeren Umfang durchgeführt werden, um detaillierte Aussagen treffen zu können. Im Rahmen weiterführender Arbeiten sollte weiterhin die Anwenderfreundlichkeit des Prototyps optimiert werden. Im Vordergrund stehen dabei eine elektronische Regulierung des Trägergases und die Datenerfassung. Erstrebenswert wäre eine in das Modul integrierte Auswerteeinheit, um auf den im derzeitigen Zustand noch notwendigen externen Rechner bzw. Laptop verzichten zu können. Zusammen mit dem Einbau eines geeigneten Akkumulators würden durch diese

Maßnahmen die Mobilität und die Anwenderfreundlichkeit im Bereich des Umweltmonitorings signifikant gesteigert.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] Kochanska, M.; Halicki, W.; Pokrovsky, O.S.; Kirpotin, S.N. Organic compounds in typical surface waters of the northern part of Western Siberia. *Int. J. Environ. Stud.* **2015**, *72*(3), 547–556.
- [2] Yu, Y.; Choi, Y.H.; Choi, J.; Choi, S.; Maeng, S.K. Multi-barrier approach for removing organic micropollutants using mobile water treatment systems. *Sci. Total Environ.* **2018**, *639*, 331–338.
- [3] Kölle, W. *Wasseranalysen - richtig beurteilt: Grundlagen, Parameter, Wassertypen, Inhaltsstoffe, Grenzwerte nach Trinkwasserverordnung und EU-Trinkwasserrichtlinie*. Wiley-VCH: Weinheim, 2004.
- [4] Visco, G.; Campanella, L.; Nobili, V. Organic carbons and TOC in waters: an overview of the international norm for its measurements. *Microchem. J.* **2005**, *79*(1–2), 185–191.
- [5] Lin, H.; Wu, J.; Zhang, H. Degradation of bisphenol A in aqueous solution by a novel electro/Fe<sup>3+</sup>/peroxydisulfate process. *Sep. Purif. Technol.* **2013**, *117*, 18–23.
- [6] Urbansky, E.T. Total organic carbon analyzers as tools for measuring carbonaceous matter in natural waters. *J. Environ. Monit.* **2001**, *3*(1), 102–112.
- [7] Tepuš, B.; Simonič, M. Uncertainty of the result of TOC determination in water samples. *Accreditation Qual. Assur.* **2007**, *12*(7), 357–364.
- [8] Frimmel, F. Huminstoffe, Thieme RÖMPP.  
<https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-08-02011> (22.03.2018).
- [9] Al-Aasm, I.S.; Taylor, B.E.; South, B. Stable isotope analysis of multiple carbonate samples using selective acid extraction. *Chem. Geol. Isot. Geosci. Sect.* **1990**, *80*(2), 119–125.
- [10] Heron, G.; Barcelona, M.J.; Andersen, M.L.; Christensen, T.H. Determination of nonvolatile organic carbon in aquifer solids after carbonate removal by sulfurous acid. *Ground Water* **1997**, *35*(1), 6–11.
- [11] Dafner, E.V.; Wangersky, P.J. A brief overview of modern directions in marine DOC studies part II--recent progress in marine DOC studies. *J. Environ. Monit. JEM* **2002**, *4*(1), 55–69.
- [12] Barcelona, M.J. TOC Determinations in Ground Water. *Ground Water* **1984**, *22*(1), 18–24.
- [13] Thurman, E.M. *Organic geochemistry of natural waters*. Springer: Netherlands, 2013.
- [14] Krzemieniewski, M.; Białowiec, A.; Zieliński, M. The effectiveness of the storm water treatment plant at warsaw Frederick Chopin airport. *Archiwum Ochrony Środowiska* **2006**, *32*(4), 24–34.

- [15] Avagyan, A.; Runkle, B.R.K.; Kutzbach, L. Application of high-resolution spectral absorbance measurements to determine dissolved organic carbon concentration in remote areas. *J. Hydrol.* **2014**, *517*, 435–446.
- [16] Vogl, J.; Heumann, K.G. Development of an ICP–IDMS method for dissolved organic carbon determinations and its application to chromatographic fractions of heavy metal complexes with humic substances. *Anal. Chem.* **1998**, *70*(10), 2038–2043.
- [17] Hui, Z.; Dongdong, H.; Yi, C.; Chunmian, L. Catalysis of CuSO<sub>4</sub> for total organic carbon detection based on supercritical water oxidation. *Water Sci. Technol.* **2016**, *74*(2), 295–301.
- [18] Holzer, F.; Roland, U.; Kopinke, F.-D. Oxidation von organischen Luftschadstoffen im "kalten" Plasma. *UFZ Jahresber.* **1998**, *199*, 180–185.
- [19] Kaplan, L.A. Comparison of high-temperature and persulfate oxidation methods for determination of dissolved organic carbon in freshwaters. *Limnol. Oceanogr.* **1992**, *37*(5), 1119–1125.
- [20] Kolthoff, I.M.; Miller, I.K. The chemistry of persulfate. I. The kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*(7), 3055–3059.
- [21] Aiken, G.R. Chloride interference in the analysis of dissolved organic carbon by the wet oxidation method. *Environ. Sci. Technol.* **1992**, *26*(12), 2435–2439.
- [22] Andreozzi, R.; Caprio, V.; Insola, A.; Marotta, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal. Today* **1999**, *53*(1), 51–59.
- [23] Zhang, Y.; Zhang, J.; Xiao, Y.; Chang, V.W.C.; Lim, T.-T. Kinetic and mechanistic investigation of azathioprine degradation in water by UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/persulfate. *Chem. Eng. J.* **2016**, *302*, 526–534.
- [24] Buxton, G.V.; Greenstock, C.L.; Helman, W.P.; Ross, A.B. Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17*(2), 513–886.
- [25] Baxendale, J.H.; Wilson, J.A. The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities. *Trans. Faraday Soc.* **1957**, *53*, 344–356.
- [26] Oppenländer. *Photochemical Purification of Water and Air - Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts*. Wiley-VCH: Weinheim, **2003**.
- [27] Volk, C.; Wood, L.; Johnson, B.; Robinson, J.; Zhu, H.W.; Kaplan, L. Monitoring dissolved organic carbon in surface and drinking waters. *J. Environ. Monit.* **2002**, *4*(1), 43–47.
- [28] Lutze, H. *Sulfate radical based oxidation in water treatment*. Dissertation: Duisburg-Essen, **2016**.



- [29] Farhat, A.; Keller, J.; Tait, S.; Radjenovic, J. Removal of persistent organic contaminants by electrochemically activated sulfate. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49*(24), 14326–14333.
- [30] Radjenovic, J.; Petrovic, M. Sulfate-mediated electrooxidation of X-ray contrast media on boron-doped diamond anode. *Water Res.* **2016**, *94*, 128–135.
- [31] GE Analytical Instruments. *Sievers 900-Serie, Total Organic Carbon-Analysatoren, Betriebs- und Wartungsanleitung*. Boulder, 2011.
- [32] Rajeshwar, K. Photoelectrochemistry and the environment. *J. Appl. Electrochem.* **1995**, *25*(12), 1067–1082.
- [33] Cohen, N.; Stange, T. How smart is your on-line TOC analyzer? *Pharmaceutical Engineering* **2008**, *28*, 1–7.
- [34] Zhuiykov, S. Solid-state sensors monitoring parameters of water quality for the next generation of wireless sensor networks. *Sens. Actuators B Chem.* **2012**, *161*(1), 1–20.
- [35] Baker, A.; Spencer, R.G.M. Characterization of dissolved organic matter from source to sea using fluorescence and absorbance spectroscopy. *Sci. Total Environ.* **2004**, *333*(1–3), 217–232.
- [36] Tipping, E.; Hilton, J.; James, B. Dissolved organic matter in Cumbrian lakes and streams. *Freshw. Biol.* **1988**, *19*(3), 371–378.
- [37] Panizza, M.; Cerisola, G. Application of diamond electrodes to electrochemical processes. *Electrochimica Acta* **2005**, *51*(2), 191–199.
- [38] Marselli, B.; Garcia-Gomez, J.; Michaud, P.-A.; Rodrigo, M.A.; Comninellis, C. Electrogenation of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*(3), D79.
- [39] Schmalz, V.; Börnick, H.; Worch, E. *Technische Universität Dresden. Verfahren und Vorrichtung zur Bestimmung des gesamten organisch gebundenen Kohlenstoffs in einer wässrigen Probe. Patent DE 10 2008 010 581 A1*. 2008.
- [40] Schelch, M.; Staber, W.; Hermann, R.; Wesner, W. *Pro Aqua Diamantelektroden Produktion GmbH & Co KG. Electrochemical method and device for the determining of content of DOC and/or TOC and/or IC in aqueous sample. Patent WO 2015/062911 A1*. 2015.
- [41] Comninellis, C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochimica Acta* **1994**, *39*(11–12), 1857–1862.
- [42] Stroble, S.T.; Kounaves, S.P. An electrochemically based total organic carbon analyzer for planetary and terrestrial on-site applications. *Anal. Chem.* **2012**, *84*(14), 6271–6276.

- [43] Kounaves, S.P. *O.I. Corporation. Total organic compound (TOC) analyzer. Patent US 8,216,447 B2. 2012.*
- [44] Kounaves, S.P. *Trustees of Tufts College. Total organic carbon (TOC) analyzer. Patent US 7,632,393 B2. 2009.*
- [45] Franaszczuk, K.; Rosario-Canales, M.-R. *U.S. Pat. Appl. Publ. Electrochemical total organic carbon analyzer. Patent US 20150129435. 2015.*
- [46] Erickson, G.L.; Williams, K.M. *O.I. Corporation. Total organic carbon analysis. Patent US 8,679,408 B2. 2014.*
- [47] O.I. Analytical. 9210e Online Total Organic Carbon Analyzer. <https://www.oico.com/9210e> (besucht am 22.03.2018) .
- [48] N. I. of Standards, Technology, Carbon Dioxide. <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C124389&Type=IR-SPEC&Index=1#IR-SPEC> (besucht am 22.03.2018) .
- [49] N. I. of Standards, Technolog, Water. <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7732185&Type=IR-SPEC&Index=1#IR-SPEC> (besucht am 22.03.2018) .
- [50] Bletzing, B. TOC-Analytik, Neue Wege in der Detektion. Analytik Jena AG **2018.**
- [51] Fan, S.-L.; Qu, F.; Zhao, L.; Lin, J.-M. Flow-injection analysis for the determination of total inorganic carbon and total organic carbon in water using the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>–luminol–uranine chemiluminescent reaction. *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, *386*(7–8), 2175–2182.
- [52] Ocaña-González, J.A.; Ramos-Payán, M.; Fernández-Torres, R.; Villar Navarro, M.; Bello-López, M.Á. Application of chemiluminescence in the analysis of wastewaters – A review. *Talanta* **2014**, *122*, 214–222.
- [53] Milazzo, G. *Elektrochemie: Grundlagen und Anwendungen*. Birkhäuser: Basel-Boston, **1980.**
- [54] Schmidt, V.M. *Elektrochemische Verfahrenstechnik*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, FRG, **2003.**
- [55] Riedel, E. (Ed). *Allgemeine und anorganische Chemie*. De Gruyter: Berlin ; New York, **2010.**
- [56] Zoulias, E.; Varkarak, E.; Lymberopoulos, N.; Christodoulou, C.N.; Karagiorgis, G.N. A review on water electrolysis. *Tcjst* **2004**, *4*(2), 41–71.
- [57] Bagotskiĭ, V.S. *Fundamentals of electrochemistry*. Wiley-Interscience: Hoboken, N.J, **2006**; 722 pp.
- [58] Koetzner, S. *Aufbereitung organisch belasteter Abwässer durch Elektrolyse, Dissertation*. Erlangen-Nürnberg, **1999.**

- [59] Subbaraman, R.; Tripkovic, D.; Chang, K.-C.; Strmcnik, D.; Paulikas, A.P.; Hirunsit, P.; Chan, M.; Greeley, J.; Stamenkovic, V.; Markovic, N.M. Trends in activity for the water electrolyser reactions on 3d M(Ni,Co,Fe,Mn) hydr(oxy)oxide catalysts. *Nat. Mater.* **2012**, *11*(6), 550–557.
- [60] Hibbert, D.; James, A.M. *Lexikon Elektrochemie*. VCH-Verlags-Gesellschaft: Weinheim, **1987**.
- [61] Treimer, S.E.; Feng, J.; Scholten, M.D.; Johnson, D.C.; Davenport, A.J. Comparison of voltammetric responses of toluene and xylenes at iron(III)-doped, bismuth(V)-doped, and undoped  $\beta$ -lead dioxide film electrodes in 0.50 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*(12), E459.
- [62] Einaga, Y.; Foord, J.S.; Swain, G.M. Diamond electrodes: Diversity and maturity. *MRS Bull.* **2014**, *39*(6), 525–532.
- [63] Tzeng, Y.; Yoshikawa, M.; Miyoshi, K.; Amaratunga, G.A.J. (Eds). *Proceedings of the Sixth Applied Diamond Conference/Second Frontier Carbon Technology Joint Conference (ADC/FCT 2001)*. Cleveland, Ohio, **2001**.
- [64] Hoormann, D.; Pütter, H.; Jörissen, J. Elektrochemische Verfahren - Neuentwicklungen und Tendenzen. *Chem. Ing. Tech.* **2005**, *77*(9), 1363–1376.
- [65] Kraft, A. Doped diamond: a compact review on a new, versatile electrode material. *Int J Electrochem Sci* **2007**, *2*(5), 355–385.
- [66] Lagrange, J.-P.; Deneuville, A.; Gheeraert, E. Activation energy in low compensated homoepitaxial boron-doped diamond films. *Diam. Relat. Mater.* **1998**, *7*(9), 1390–1393.
- [67] Alkire, R.C.; Bartlett, P.N.; Lipowski, J. (Eds). *Electrochemistry of carbon electrodes*. Wiley-VCH-Verl: Weinheim, **2015**.
- [68] Swain, G.M. The susceptibility to surface corrosion in acidic fluoride media: A comparison of diamond, HOPG, and glassy carbon electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*(12), 3382.
- [69] Wang, J.; Swain, G.M. Dimensionally stable Pt/diamond composite electrodes in concentrated H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> at high temperature. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2002**, *5*(2), E4.
- [70] Swain, G.M. The use of CVD diamond thin films in electrochemical systems. *Adv. Mater.* **1994**, *6*(5), 388–392.
- [71] Tröster, I.; Schäfer, L.; Fryda, M.; Matthee, T. Electrochemical advanced oxidation process using DiaChem® electrodes. *Water Sci. Technol.* **2004**, *49*(4), 207–212.
- [72] Shin, D.; Tryk, D.A.; Fujishima, A.; Merkoçi, A.; Wang, J. Resistance to surfactant and protein fouling effects at conducting diamond electrodes. *Electroanalysis* **2005**, *17*(4), 305–311.

- [73] Ilian, J. *Biofiltration und elektrochemische Behandlung zur Brauchwassererzeugung aus Kleinkläranlagenabläufen (Dissertation)*. Cottbus, **2010**.
- [74] Wiberg, E.; Wiberg, N. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter: Berlin New York, **2007**; 2149 pp.
- [75] Mascia, M.; Vacca, A.; Palmas, S.; Polcaro, A.M. Kinetics of the electrochemical oxidation of organic compounds at BDD anodes: modelling of surface reactions. *J. Appl. Electrochem.* **2006**, *37*(1), 71–76.
- [76] Fóti, G. Oxidation of organics by intermediates of water discharge on IrO<sub>2</sub> and synthetic diamond anodes. *Electrochem. Solid-State Lett.* **1999**, *2*(5), 228.
- [77] Panizza, M.; Michaud, P.A.; Cerisola, G.; Comninellis, C. Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *507*(1–2), 206–214.
- [78] Zhu, X.; Tong, M.; Shi, S.; Zhao, H.; Ni, J. Essential explanation of the strong mineralization performance of boron-doped diamond electrodes. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*(13), 4914–4920.
- [79] Atkins, P.W.; De Paula, J. *Physikalische Chemie. Hauptband*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, **2013**.
- [80] Guinea, E.; Arias, C.; Cabot, P.L.; Garrido, J.A.; Rodríguez, R.M.; Centellas, F.; Brillas, E. Mineralization of salicylic acid in acidic aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using platinum and boron-doped diamond as anode and cathodically generated hydrogen peroxide. *Water Res.* **2008**, *42*(1–2), 499–511.
- [81] Yoshihara, S.; Murugananthan, M. Decomposition of various endocrine-disrupting chemicals at boron-doped diamond electrode. *Electrochimica Acta* **2009**, *54*(7), 2031–2038.
- [82] Brillas, E.; Garcia-Segura, S.; Skoumal, M.; Arias, C. Electrochemical incineration of diclofenac in neutral aqueous medium by anodic oxidation using Pt and boron-doped diamond anodes. *Chemosphere* **2010**, *79*(6), 605–612.
- [83] Zhang, C.; Wang, J.; Murakami, T.; Fujishima, A.; Fu, D.; Gu, Z. Influence of cations during Orange-II degradation on boron-doped diamond electrode. *J. Electroanal. Chem.* **2010**, *638*(1), 91–99.
- [84] Zhou, M.; Särkkä, H.; Sillanpää, M. A comparative experimental study on methyl orange degradation by electrochemical oxidation on BDD and MMO electrodes. *Sep. Purif. Technol.* **2011**, *78*(3), 290–297.
- [85] El-Ghenymy, A.; Arias, C.; Cabot, P.L.; Centellas, F.; Garrido, J.A.; Rodríguez, R.M.; Brillas, E. Electrochemical incineration of sulfanilic acid at a boron-doped diamond anode. *Chemosphere* **2012**, *87*(10), 1126–1133.

- [86] Rodriguez, J.; Rodrigo, M.A.; Panizza, M.; Cerisola, G. Electrochemical oxidation of acid yellow 1 using diamond anode. *J. Appl. Electrochem.* **2009**, *39*(11), 2285–2289.
- [87] Murugananthan, M.; Yoshihara, S.; Rakuma, T.; Shirakashi, T. Mineralization of bisphenol A (BPA) by anodic oxidation with boron-doped diamond (BDD) electrode. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *154*(1–3), 213–220.
- [88] Garcia-Segura, S.; Brillas, E. Mineralization of the recalcitrant oxalic and oxamic acids by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode. *Water Res.* **2011**, *45*(9), 2975–2984.
- [89] Vollhardt, K.P.C.; Schore, N.E.; Butenschön, H.; Roy, K.-M. *Organische Chemie*. Wiley-VCH: Weinheim, **2011**.
- [90] Ross, F.; Ross, A.B. *Selected specific rates of reactions of transients from water in aqueous solution. III. Hydroxyl radical and perhydroxyl radical and their radical ions*. Washington, **1977**.
- [91] Steinhart, J.S.; Hart, S.R. Calibration curves for thermistors. *Deep Sea Res. Oceanogr. Abstr.* **1968**, *15*(4), 497–503.
- [92] DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Arbeitsausschuss Chemische Terminologie (AChT). *DIN 32645 1994-05: Chemische Analytik; Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze; Ermittlung unter Wiederholbedingungen, Begriffe, Verfahren, Auswertung*. Beuth Verlag GmbH: Berlin, **1994**.
- [93] DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Arbeitsausschuss Chemische Terminologie (AChT). *D. I. für Normung, DIN EN 1484-1997: Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC)*. Beuth Verlag GmbH: Berlin, **1997**.
- [94] Liang, C.; Huang, C.-F.; Mohanty, N.; Kurakalva, R.M. A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO. *Chemosphere* **2008**, *73*(9), 1540–1543.
- [95] Bennedsen, L.R.; Søgaard, E.G.; Muff, J. Development of a spectrophotometric method for on-site analysis of peroxygens during in-situ chemical oxidation applications. *Water Sci. Technol.* **2014**, *70*(10), 1656.
- [96] Klassen, N.V.; Marchington, D.; McGowan, H.C.E. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> determination by the I<sub>3</sub><sup>-</sup> method and by KMnO<sub>4</sub> titration. *Anal. Chem.* **1994**, *66*(18), 2921–2925.
- [97] DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Arbeitsausschuss Chemische Terminologie (AChT). *DIN EN ISO 7393-2:2000-04: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von freiem Chlor und Gesamtchlor - Teil 2: Kolorimetrisches Verfahren mit N,N-Diethyl-1,4-Phenylendiamin für Routinekontrollen*. Beuth Verlag GmbH: Berlin, **2000**.
- [98] Bergmann, H. Zur Anwendung der DPD-Methode bei der Desinfektionselektrolyse von Trinkwasser. *Wasser Abwasser* **2006**, *147*(12), 780–786.

- [99] Sellers, R.M. Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide using potassium titanium(IV) oxalate. *The Analyst* **1980**, *105*(1255), 950.
- [100] Brandhuber, P.; Korshin, G.V. *Methods for the detection of residual concentrations of hydrogen peroxide in advanced oxidation processes*. WateReuse Foundation: Alexandria, VA, **2009**.
- [101] Palme, H. Studien über die Zersetzung der Überschwefelsäure. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1920**, *112*(1), 97–130.
- [102] DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Arbeitsausschuss Chemische Terminologie (AChT). *DIN 38406-1:1983-05: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Kationen (Gruppe E); Bestimmung von Eisen (E 1)*. Beuth Verlag GmbH: Berlin, **1983**.
- [103] DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Arbeitsausschuss Chemische Terminologie (AChT). *DIN EN 26777:1993-04: Wasserbeschaffenheit; Bestimmung von Nitrit; Spektrometrisches Verfahren (ISO 6777:1984); Deutsche Fassung EN 26777:1993*. Beuth Verlag GmbH: Berlin, **1993**.
- [104] Fryda, M.; Schäfer, L.; Herrmann, D.; Gandini, D.; Perret, A.; Comninellis, C.; Klages, C.-P.; Heanni, W. Properties of diamond electrodes for wastewater treatment. *New Diamond Front. Carbon Technol.* **1999**, *9*, 229–240.
- [105] DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Arbeitsausschuss Chemische Terminologie (AChT). *EN ISO 25178-2:2012: Geometrische Produktspezifikation (GPS) - berflächenbeschaffenheit: Flächenhaft - Teil 2: Begriffe und Oberflächen-Kenngrößen*. Beuth Verlag GmbH: Berlin, **2012**.
- [106] Lochynski, P., Dittmar, T., Worch, E. Electrochemical oxidation of organic compounds on boron-doped diamond electrodes. *Przem. Chem.* **2015**, *1*(12), 225–228.
- [107] Özcan, A.; Şahin, Y.; Koparal, A.S.; Oturan, M.A. Protham mineralization in aqueous medium by anodic oxidation using boron-doped diamond anode: Influence of experimental parameters on degradation kinetics and mineralization efficiency. *Water Res.* **2008**, *42*(12), 2889–2898.
- [108] Elaoud, S.C.; Panizza, M.; Cerisola, G.; Mhiri, T. Electrochemical degradation of sinapinic acid on a BDD anode. *Desalination* **2011**, *272*(1–3), 148–153.
- [109] Santos, V.; Diogo, J.; Pacheco, M.J.A.; Ciríaco, L.; Morão, A.; Lopes, A. Electrochemical degradation of sulfonated amines on SI/BDD electrodes. *Chemosphere* **2010**, *79*(6), 637–645.
- [110] Palma-Goyes, R.E.; Guzmán-Duque, F.L.; Peñuela, G.; González, I.; Nava, J.L.; Torres-Palma, R.A. Electrochemical degradation of crystal violet with BDD electrodes: Effect of electrochemical parameters and identification of organic by-products. *Chemosphere* **2010**, *81*(1), 26–32.

- [111] Tsantaki, E.; Velegraki, T.; Katsaounis, A.; Mantzavinos, D. Anodic oxidation of textile dyehouse effluents on boron-doped diamond electrode. *J. Hazard. Mater.* **2012**, *207–208*, 91–96.
- [112] Lipczynska-Kochany, E.; Sprah, G.; Harms, S. Influence of some groundwater and surface waters constituents on the degradation of 4-chlorophenol by the Fenton reaction. *Chemosphere* **1995**, *30*(1), 9–20.
- [113] Kerwick, M.I.; Reddy, S.M.; Chamberlain, A.H.L.; Holt, D.M. Electrochemical disinfection, an environmentally acceptable method of drinking water disinfection? *Electrochimica Acta* **2005**, *50*(25–26), 5270–5277.
- [114] Serrano, K.; Michaud, P.A.; Comninellis, C.; Savall, A. Electrochemical preparation of peroxodisulfuric acid using boron doped diamond thin film electrodes. *Electrochimica Acta* **2002**, *48*(4), 431–436.
- [115] Pérez, G.; Ibáñez, R.; Urtiaga, A.M.; Ortiz, I. Kinetic study of the simultaneous electrochemical removal of aqueous nitrogen compounds using BDD electrodes. *Chem. Eng. J.* **2012**, *197*, 475–482.
- [116] Polcaro, A.M.; Vacca, A.; Mascia, M.; Palmas, S. Oxidation at boron doped diamond electrodes: an effective method to mineralise triazines. *Electrochimica Acta* **2005**, *50*(9), 1841–1847.
- [117] Bäcktorp, C.; Örnkvist, E.; Ottosson, J.; Evertsson, E.; Remmelgas, J.; Broo, A. Experimental and quantum chemical evaluations of pyridine oxidation under drug development stress test conditions. *J. Pharm. Sci.* **2015**, *104*(12), 4355–4364.
- [118] Gandini, D.; Mahé, E.; Michaud, P.A.; Haenni, W.; Perret, A.; Comninellis, C. Oxidation of carboxylic acids at boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment. *J. of Appl. Electrochem.* **2000**, (30), 1345–1350.
- [119] Hammami, S.; Bellakhal, N.; Oturan, N.; Oturan, M.A.; Dachraoui, M. Degradation of acid orange 7 by electrochemically generated •OH radicals in acidic aqueous medium using a boron-doped diamond or platinum anode: A mechanistic study. *Chemosphere* **2008**, *73*(5), 678–684.
- [120] Glorian, H.; Schmalz, V.; Kürbis, S.; Börnick, H.; Worch, E.; Dittmar, T. Electrochemical decomposition of dissolved organic carbon using boron-doped diamond technology as basic element of a portable DOC analyzer. *J. Electroanal. Chem.* **2017**, *801*, 43–48.
- [121] Palmas, S.; Polcaro, A.M.; Vacca, A.; Mascia, M.; Ferrara, F. Influence of the operating conditions on the electrochemical disinfection process of natural waters at BDD electrodes. *J. Appl. Electrochem.* **2007**, *37*(11), 1357–1365.
- [122] Davis, J.; Baygents, J.C.; Farrell, J. Understanding persulfate production at boron doped diamond film anodes. *Electrochimica Acta* **2014**, *150*, 68–74.
- [123] Neta, P.; Huie, R.E.; Ross, A.B. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17*(3), 1027–1284.

- [124] Sun, Y.-W.; Liu, W.-Q.; Zeng, Y.; Wang, S.-M.; Huang, S.-H.; Xie, P.-H.; Yu, X.-M. Water vapor interference correction in a non dispersive infrared multi-gas analyzer. *Chin. Phys. Lett.* **2011**, *28*(7), 73302.
- [125] Spearrin, R.M.; Ren, W.; Jeffries, J.B.; Hanson, R.K. Multi-band infrared CO<sub>2</sub> absorption sensor for sensitive temperature and species measurements in high-temperature gases. *Appl. Phys. B* **2014**, *116*(4), 855–865.
- [126] Stewart, M.; Arnold, K. *Gas dehydration field manual*. Gulf Professional Pub: Waltham, MA, **2011**.
- [127] Analytik Jena AG. *Grundlagen, Instrumentation und Techniken der Summenparameteranalytik*. Jena, **2018**.
- [128] GPSA. *Engineering data book, FPS version, volumes I & II (1-26)*. Gas Processors Suppliers Association: Tulsa, Oklahoma, USA, **2004**.
- [129] Riffat, S.B.; Ma, X. Thermoelectrics: a review of present and potential applications. *Appl. Therm. Eng.* **2003**, *23*(8), 913–935.
- [130] Niu, J.; Li, Y.; Shang, E.; Xu, Z.; Liu, J. Electrochemical oxidation of perfluorinated compounds in water. *Chemosphere* **2016**, *146*, 526–538.
- [131] Elia, M.; McDonald, T.; Crisp, A. Errors in measurements of CO<sub>2</sub> with the use of drying agents. *Clin. Chim. Acta Int. J. Clin. Chem.* **1986**, *158*(3), 237–244.
- [132] GESTIS-Stoffdatenbank. *DGUV-IFA GESTIS - Magnesiumperchlorat*. **2016**.
- [133] Schlögl, R. (Ed). *Chemical energy storage*. De Gruyter: Berlin, **2013**.
- [134] Scrosati, B.; Garche, J.; Tillmetz, W. (Eds). *Advances in battery technologies for electric vehicles*. Woodhead Publishing: Cambridge, **2015**.
- [135] Winter, M.; Besenhard, J.O. Wiederaufladbare Batterien. *Chem. Unserer Zeit* **1999**, *33*(5), 252–266.
- [136] Schulz, D. *Akkus und Ladetechniken: das Praxisbuch für alle Akku-Typen, Ladegeräte und Ladeverfahren*. Franzis: Haar bei München, **2014**.
- [137] ICAO. Le Conseil de l'OACI Interdit Les Expéditions de Piles Au Lithium Ionique Comme Fret à Bord Des Aéronefs de Passagers. <https://www.icao.int/Newsroom/Pages/ICAO-Council-Prohibits-Lithium-Ion-Cargo-Shippments-on-Passenger-Aircraft.aspx> (besucht am 12.04.2018) .
- [138] Sandhu, C. *A Concept for the Investigation of Riverbank Filtration Sites for Portable Water Supply in India (Dissertation)*. Dresden, **2016**.
- [139] Singh, P.; Kumar, P.; Mehrotra, I.; Grischek, T. Impact of riverbank filtration on treatment of polluted river water. *J. Environ. Manage.* **2010**, *91*(5), 1055–1062.



## 8 Anhang

### Verzeichnis Anhang

#### A Verwendete Basiselektrolyten und Modellstoffe

<b>A.1:</b> Liste verwendeter Basiselektrolyten auf Schwefelsäurebasis. ....	<b>111</b>
<b>A.2:</b> Verwendete Basiselektrolyten auf Salpeter- und Phosphorsäurebasis. ....	<b>112</b>
<b>A.3:</b> Liste verwendeter Modellsubstanzen. ....	<b>113</b>

#### B Kenndaten verwendeter Kalibrierungen

<b>B.1:</b> Verfahrenskennziffern der Kalibrierung zur Bestimmung des DOC mit einem TOC-5000, Fa. Shimadzu. ....	<b>114</b>
<b>B.2:</b> Verfahrenskennziffern der Kalibrierung zur Bestimmung der gesamten Oxidationsmittel. ....	<b>115</b>
<b>B.3:</b> Verfahrenskennziffern der Kalibrierung zur Bestimmung des freien Chlors. ....	<b>116</b>
<b>B.4:</b> Verfahrenskennziffern der Kalibrierung zur H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Bestimmung. ....	<b>117</b>
<b>B.5:</b> Verfahrenskennziffern der Kalibrierung zum Nachweis des Gesamteisens. ....	<b>118</b>

#### C Standortbeschreibungen des Umweltmonitorings

<b>C.1:</b> Standorte des Umweltmonitorings (NIRWINDU) und Probenahmestellen. ....	<b>119</b>
--	------------

#### D Weitere experimentelle Daten

<b>D.1:</b> Einfluss der Elektrolytleitfähigkeit auf die Strom-Spannungs-Kurven der miniaturisierten Elektrolysezelle; HNO <sub>3</sub> , $D = 0,072 \text{ cm}^{-1}$ . ....	<b>121</b>
<b>D.2:</b> Experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit der angelegten Stromstärke; KHP, $[\text{DOC}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , HNO <sub>3</sub> , pH = 2, $\kappa = 5,9 \text{ mS cm}^{-1}$ , $D = 0,048 \text{ cm}^{-1}$ . ....	<b>122</b>
<b>D.3:</b> pH und Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Kathodenmaterial; HNO <sub>3</sub> , $pH_0 = 1,5$ , $\kappa_0 = 17,2 \text{ mS cm}^{-1}$ , $I = 1,2 \text{ A}$ , $j = 0,12 \text{ A cm}^{-2}$ , $D = 0,025 \text{ cm}^{-1}$ , $Q_V = 342 \text{ As mL}^{-1}$ . ....	<b>123</b>

<b>D.4:</b> DOC-Abbau in Abhängigkeit von $[\text{DOC}]_0$ ; KHP, $\text{HNO}_3$ , $\text{pH} = 1,5$ , $\kappa = 17 \text{ mS cm}^{-1}$ , $I = 2,5 \text{ A}$ , $j = 0,2 \text{ A cm}^{-2}$ , $D = 0,032 \text{ cm}^{-1}$ .....	<b>123</b>
<b>D.5:</b> Experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der chemischen Struktur; $[\text{DOC}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , $\text{HNO}_3$ , $\text{pH} = 1,5$ , $\kappa = 17,2 \text{ mS cm}^{-1}$ , $I = 2 \text{ A}$ , $j = 0,24 \text{ A cm}^{-2}$ , $D = 0,048 \text{ cm}^{-1}$ .....	<b>124</b>
<b>D.6:</b> Untersuchungen zur thermischen Aktivierung von Peroxodisulfat; Pyridin, $[\text{DOC}]_0 = 5,0 \text{ mg L}^{-1}$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{pH} = 1,4$ , $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8) = 30 \text{ mmol L}^{-1}$ .....	<b>125</b>
<b>D.7:</b> Untersuchungen zur Aktivierung von Peroxodisulfat durch direkten Elektronentransfer; Pyridin, $[\text{DOC}]_0 = 5,0 \text{ mg L}^{-1}$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{pH} = 1,4$ , $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8) = 30 \text{ mmol L}^{-1}$ . ....	<b>125</b>
<b>D.8:</b> Konzentration der gesamten Oxidationsmittel in Abhängigkeit von der Elektrolysezeit und der Sulfatkonzentration bei weiteren pH-Werten; $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $I = 4,0 \text{ A}$ , $j = 0,17 \text{ A cm}^{-2}$ , $D = 0,013 \text{ cm}^{-1}$ . ....	<b>126</b>
<b>D.9:</b> $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration in Abhängigkeit von der Elektrolysezeit; $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{pH} = 1,1$ , $c(\text{SO}_4^{2-}) = 370 \text{ mmol L}^{-1}$ , $I = 4,0 \text{ A}$ , $j = 0,17 \text{ A cm}^{-2}$ , $D = 0,013 \text{ cm}^{-1}$ . ....	<b>126</b>
<b>D.10:</b> Kenngrößen der Kalibrierfunktion zur DOC-Bestimmung mittels DIATOC II.	<b>127</b>
<b>D.11:</b> Vergleich zwischen Daten des DIATOC I und der HTC des Monitorings im Oktober 2016. ....	<b>128</b>
<b>D.12:</b> Probestandorte und Einzelwerte der DOC-Messungen von Realwasserproben mit sulfathaltigem Basiselektrolyten ( $240 \text{ mmol L}^{-1}$ ) mittels DIATOC II und HTC. ....	<b>130</b>
<b>D.13:</b> DOC-Daten der vermessenen Realwasserproben 2018 und Vergleich zwischen DIATOC II und HTC (Bereich $0 \dots 3 \text{ mg L}^{-1}$ ).....	<b>132</b>

## **E Experimentelle Daten der dargestellten Versuche**

<b>E.1:</b> Daten der elektrochemischen Oxidation des DOC in Abhängigkeit von $D$ ; KHP, $[\text{DOC}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , $\text{HNO}_3$ , $\text{pH} = 1,5$ , $\kappa = 17,2 \text{ mS cm}^{-1}$ , $I = 1 \text{ A}$ , $j = 0,08 \text{ A cm}^{-2}$ .....	<b>133</b>
<b>E.2:</b> Daten zum Einfluss der Zellkonstante $D$ auf die Strom-Spannungs-Kurven der miniaturisierten Elektrolysezelle; $\text{HNO}_3$ , $\text{pH} = 1,7$ , $\kappa = 8,9 \text{ mS cm}^{-1}$ .....	<b>134</b>

<b>E.3:</b> Daten zum Einfluss der Elektrolytleitfähigkeit auf die Strom-Spannungs-Kurven der miniaturisierten Elektrolysezelle; $\text{HNO}_3$ , $D = 0,072 \text{ cm}^{-1}$ .....	<b>135</b>
<b>E.4:</b> Daten zum DOC-Abbau in Abhängigkeit vom Anodenmaterial; KHP, $[\text{DOC}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , $\text{HNO}_3$ , $\text{pH} = 1,5$ , $\kappa = 17,2 \text{ mS cm}^{-1}$ , $I = 1,0 \text{ A}$ , $j = 0,08 \text{ A cm}^{-2}$ , $D = 0,032 \text{ cm}^{-1}$ .....	<b>136</b>
<b>E.5:</b> Daten zum DOC-Abbau in Abhängigkeit vom Kathodenmaterial; KHP, $[\text{DOC}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , $\text{HNO}_3$ , $\text{pH} = 1,5$ , $\kappa = 17,2 \text{ mS cm}^{-1}$ , $I = 2,5 \text{ A}$ , $j = 0,20 \text{ A cm}^{-2}$ , $D = 0,032 \text{ cm}^{-1}$ .....	<b>137</b>
<b>E.6:</b> Daten zum DOC-Abbau in Abhängigkeit von der angelegten Stromstärke bzw. der eingetragenen Ladung; KHP, $[\text{DOC}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , $\text{HNO}_3$ , $\text{pH} = 2$ , $\kappa = 5,9 \text{ mS cm}^{-1}$ , $D = 0,048 \text{ cm}^{-1}$ .....	<b>138</b>
<b>E.7:</b> Daten zum DOC-Abbau in Abhängigkeit vom Zellaufbau; KHP, $[\text{DOC}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , $\text{HNO}_3$ , $\text{pH} = 2,0$ , $\kappa = 5,9 \text{ mS cm}^{-1}$ , $I = 3,5 \text{ A}$ , $j = 0,28 \text{ A cm}^{-2}$ , $D = 0,032 \text{ cm}^{-1}$ .....	<b>140</b>
<b>E.8:</b> Daten zur Abhängigkeit des Trägergasvolumenstroms (TGV) vom pH-Wert und von der angelegten Stromstärke; $\text{HNO}_3$ , $D = 0,048 \text{ cm}^{-1}$ .....	<b>141</b>
<b>E.9:</b> Daten zur DOC-Abbaukinetik in Abhängigkeit von der verwendeten anorganischen Säure; KHP, $[\text{DOC}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , $\text{pH} = 1,5$ , $I = 2,0 \text{ A}$ , $j = 0,24 \text{ A cm}^{-2}$ , $D = 0,048 \text{ cm}^{-1}$ .....	<b>142</b>
<b>E.10:</b> Daten zur Zellspannung in Abhängigkeit von der eingetragenen Ladung und vom Kathodenmaterial; $\text{HNO}_3$ , $\text{pH} = 1,4$ , $\kappa = 17,2 \text{ mS cm}^{-1}$ , $I = 1,2 \text{ A}$ ; $j = 0,12 \text{ A cm}^{-2}$ , $D = 0,025 \text{ cm}^{-1}$ .....	<b>143</b>
<b>E.11:</b> Daten zum DOC-Abbau in Abhängigkeit vom pH-Wert; KHP, $[\text{DOC}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , $\text{HNO}_3$ ; $I = 2 \text{ A}$ , $j = 0,16 \text{ A cm}^{-2}$ , $D = 0,024 \text{ cm}^{-1}$ .....	<b>144</b>
<b>E.12:</b> Daten zur Kinetik des DOC-Abbaus in Abhängigkeit von der Chlorid- bzw. Sulfatkonzentration; KHP, $[\text{DOC}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , $\text{pH} = 1,5$ , $\kappa = 17,2 \text{ mS cm}^{-1}$ , $I = 1,0 \text{ A}$ , $j = 0,12 \text{ A cm}^{-2}$ , $D = 0,048 \text{ cm}^{-1}$ .....	<b>145</b>
<b>E.13:</b> Daten zur Kinetik des DOC-Abbaus in Abhängigkeit von $[\text{DOC}]_0$ ; KHP, $\text{HNO}_3$ , $\text{pH} = 1,5$ , $\kappa = 17,2 \text{ mS cm}^{-1}$ , $I = 2,5 \text{ A}$ , $j = 0,2 \text{ A cm}^{-2}$ , $D = 0,032 \text{ cm}^{-1}$ ....	<b>146</b>

<b>E.14:</b> Daten zum DOC-Abbau in Abhängigkeit von der chemischen Struktur; [DOC] <sub>0</sub> = 100 mg L <sup>-1</sup> , HNO <sub>3</sub> , pH = 1,5, $\kappa$ = 17,2 mS cm <sup>-1</sup> , $I$ = 2 A, $j$ = 0,24 A cm <sup>-2</sup> , $D$ = 0,048 cm <sup>-1</sup> . ....	<b>147</b>
<b>E.15:</b> Daten zu Untersuchungen zur Aktivierung von Peroxodisulfat; Pyridin, [DOC] <sub>0</sub> = 5,0 mg L <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH = 1,4, $c_0(\text{NaS}_2\text{O}_8)$ = 30 mmol L <sup>-1</sup> . ....	<b>149</b>
<b>E.16:</b> Daten zur Konzentration der gesamten Oxidationsmittel in Abhängigkeit von der Elektrolysezeit und von der Sulfatkonzentration; H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH = 1,4, $I$ = 4,0 A, $j$ = 0,17 A cm <sup>-2</sup> , $D$ = 0,013 cm <sup>-1</sup> . ....	<b>150</b>
<b>E.17:</b> Daten zur Konzentration der gesamten Oxidationsmittel in Abhängigkeit von der Elektrolysezeit und von der Sulfatkonzentration bei weiteren pH-Werten; H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , $I$ = 4,0 A, $j$ = 0,17 A cm <sup>-2</sup> , $D$ = 0,013 cm <sup>-1</sup> . ....	<b>151</b>
<b>E.18:</b> Daten zur H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Bildung in Abhängigkeit von der Elektrolysezeit; H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH = 1,1, $c(\text{SO}_4^{2-})$ = 370 mmol L <sup>-1</sup> , $I$ = 4,0 A, $j$ = 0,17 A cm <sup>-2</sup> , $D$ = 0,013 cm <sup>-1</sup> . ....	<b>151</b>
<b>E.19:</b> Peakparameter des DOC-Abbaus in Abhängigkeit von der Sulfatkonzentration; Pyridin, [DOC] <sub>0</sub> = 5,0 mg L <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH = 1,4, $I$ = 4,0 A, $j$ = 0,17 A cm <sup>-2</sup> , $D$ = 0,013 cm <sup>-1</sup> . ....	<b>152</b>
<b>E.20:</b> Daten zum pH-Zeitverlauf während der Elektrolyse bei erhöhter Sulfatkonzentration und in Abhängigkeit vom Anfangs-pH-Wert; H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , $c(\text{SO}_4^{2-})$ = 368 mmol L <sup>-1</sup> , $I$ = 4,0 A, $j$ = 0,17 A cm <sup>-2</sup> , $D$ = 0,013 cm <sup>-1</sup> . ....	<b>152</b>
<b>E.21:</b> Daten zur Korrelation des Detektorsignals und der DOC-Konzentration mit und ohne Trocknung des Analyse-gases. ....	<b>153</b>
<b>E.22:</b> DOC-Verlaufsdaten in der Nachmonsunzeit; Vergleich zwischen Oberflächenwasser und Brunnenwasser. ....	<b>154</b>

## A. Anhang – Verwendete Basiselektrolyten und Modellstoffe

A.1: Liste verwendeter Basiselektrolyten auf Schwefelsäurebasis.

	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 96 %</b> <b>in µL L<sup>-1</sup></b>	<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> <b>in g L<sup>-1</sup></b>	<b>c(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)</b> <b>in mmol L<sup>-1</sup></b>	<b>pH</b>	<b>κ</b> <b>in mS cm<sup>-1</sup></b>
pH 1,0 sulf <sub>96</sub>	5400	0	96	1,00	46,3
pH 1,1 sulf <sub>370</sub>	8000	32	370	1,10	68,4
pH 1,4 sulf <sub>33</sub>	1850	0	33	1,38	17,6
pH 1,4 sulf <sub>112</sub>	3150	8	112	1,40	25,8
pH 1,4 sulf <sub>240</sub>	3600	25	240	1,40	43,2
pH 1,4 sulf <sub>368</sub>	4450	41	368	1,40	56,2
pH 1,7 sulf <sub>7</sub>	760	0	7	1,68	8,43
pH 1,7 sulf <sub>368</sub>	2540	46	368	1,68	51,5
pH 2,0 sulf <sub>370</sub>	1415	49	370	2,00	49,2
pH 2,5 sulf <sub>354</sub>	508	49	354	2,50	46,2

A.2: Verwendete Basiselektrolyten auf Salpeter- und Phosphorsäurebasis.

	<b>pH</b>	<b><math>\kappa</math> in mS cm<sup>-1</sup></b>
pH 1,0 salp	1,0	57,5
pH 1,3 salp	1,3	38,3
pH 1,5 salp	1,5	17,2
pH 1,7 salp	1,7	8,9
pH 2,0 salp	2,0	5,9
pH 1,5 posh	1,5	7,9

## A.3: Liste verwendeter Modellsubstanzen.

	$k_2$ nach [90] in $\text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	$\text{pK}_s^*$	Hersteller; Reinheit
Ameisensäure	$1,6 \cdot 10^8$	3,8	Merck; p. a.
D-Glucose	$1,2 \cdot 10^9$	12,4	Merck; p. a.
EDTA	$5,3 \cdot 10^9$	2; 3; 6; 10	Fluka; p. a.
KHP	$3,0 \cdot 10^9$	2,95	KMF; p. a.
L-Ascorbinsäure	$8,2 \cdot 10^9$	4,4	Merck; p. a.
L-Prolin	$3,1 \cdot 10^8$	1,99; 10,6	Acros; p. a.
Nikotinsäure	$2,6 \cdot 10^8$	4,8; 12	Merck; p. a.
Oxalsäuredihydrat	$< 10^7$	1,23; 4,1	Merck; p. a.
p-Benzochinon	$1,2 \cdot 10^9$	-	Merck; p. a.
Pyridin	$3,3 \cdot 10^7$	5,23	Merck; p. a.
Sulfanilsäure	$2,1 \cdot 10^9$	3,22	Reachim; p. a.

\* bei Aminen bezieht sich der  $\text{pK}_s$ -Wert auf die protonierte Form

**B. Anhang – Kenndaten der durchgeführten Kalibrierungen**

B.1: Verfahrenskennziffern der Kalibrierung zur Bestimmung des DOC mit einem TOC-5000, Fa. Shimadzu.

	<b>mg L<sup>-1</sup></b>	<b>Flächeneinheiten (FE)</b>
<b>Kalibrierstandards</b> (In dieser Tabelle wurden insgesamt drei Kalibrierreihen über jeweils eine Dekade zusammengefasst.)	0,1	1,084
	0,5	3,217
	1,0	9,571
	5,0	20,12
	10	19,75
	50	101,1
	100	196,1
<b><math>c = 7,753 \times FE - 0,227</math></b>		
<b>Nachweisgrenze</b>		0,003 mg L <sup>-1</sup>
<b>Bestimmungsgrenze</b>		0,008 mg L <sup>-1</sup>
<b>Angabegrenze</b>		0,1 mg L <sup>-1</sup>
<b>rel. Verfahrensstandardabweichung</b>		2,1 %
<b>Korrelationskoeffizient</b>		0,9963



B.2: Verfahrenskennziffern der Kalibrierung zur Bestimmung der gesamten Oxidationsmittel.

	$\mu\text{M}$	Extinktion ( $E$ )
<b>Kalibrierstandards</b>	0	0,0020
	9	0,1127
	20	0,2633
	35	0,4603
	50	0,6552
	65	0,8527
	80	1,0553
	95	1,2494
<b><math>c = 0,0132 \times E - 0,0014</math></b>		
<b>Nachweisgrenze</b>		0,49 $\mu\text{M}$
<b>Bestimmungsgrenze</b>		2,42 $\mu\text{M}$
<b>rel. Verfahrensstandardabweichung</b>		0,52 %
<b>Korrelationskoeffizient</b>		0,9999

## B.3: Verfahrenskennziffern der Kalibrierung zur Bestimmung des freien Chlors.

	<b>mg L<sup>-1</sup></b>	<b>Extinktion (<i>E</i>)</b>
<b>Kalibrierstandards</b>	0,00	0,0384
	0,03	0,0717
	0,05	0,0984
	0,07	0,1250
	0,10	0,1659
	0,20	0,3020
	0,30	0,4339
	0,50	0,6924
	0,70	0,9442
<b><math>c = 1,3005 \times E</math></b>		
<b>Nachweisgrenze</b>		0,01 mg L <sup>-1</sup>
<b>Bestimmungsgrenze</b>		0,03 mg L <sup>-1</sup>
<b>rel. Verfahrensstandardabweichung</b>		1,80 %
<b>Korrelationskoeffizient</b>		0,9998

B.4: Verfahrenskennziffern der Kalibrierung zur H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bestimmung.

	<b>µM</b>	<b>Extinktion (<i>E</i>)</b>
<b>Kalibrierstandards</b>	0	0,0092
	5	0,0215
	10	0,0357
	20	0,0655
	30	0,0974
	40	0,1267
	55	0,1714
	70	0,2164
<b><math>c = 0,0029 \times E + 0,0071</math></b>		
<b>Nachweisgrenze</b>		0,89 µM
<b>Bestimmungsgrenze</b>		4,42 µM
<b>rel. Verfahrensstandardabweichung</b>		1,40 %
<b>Korrelationskoeffizient</b>		0,9999

B.5: Verfahrenskennziffern der Kalibrierung zum Nachweis des Gesamteisens.

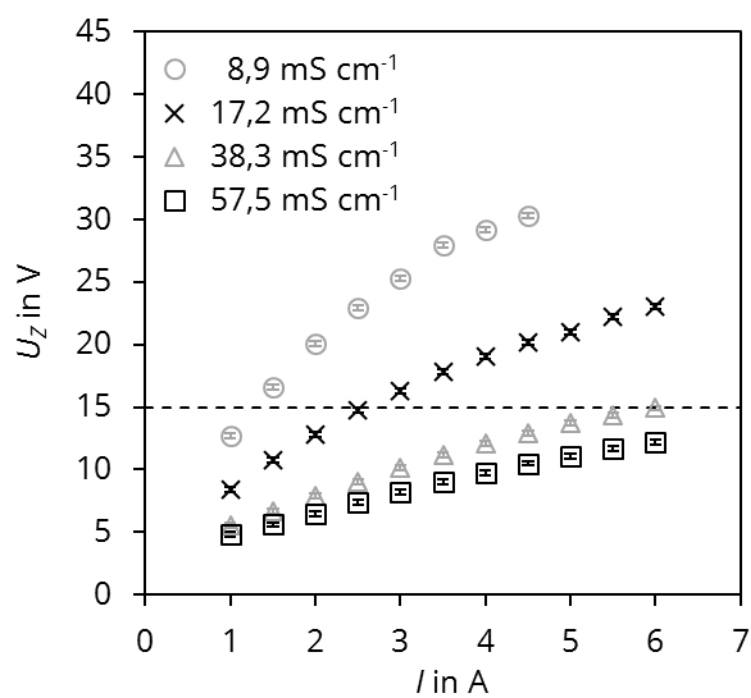
	<b>µM</b>	<b>Extinktion (<i>E</i>)</b>
<b>Kalibrierstandards</b>	0,000	0,0075
	0,025	0,0226
	0,100	0,0736
	0,200	0,1318
	0,400	0,2598
	0,600	0,3848
<b><math>c = 0,6285 \times E + 0,0079</math></b>		
<b>Nachweisgrenze</b>		0,01 µM
<b>Bestimmungsgrenze</b>		0,04 µM
<b>rel. Verfahrensstandardabweichung</b>		1,29 %
<b>Korrelationskoeffizient</b>		0,9999

### C. Anhang – Standortbeschreibung des Umweltmonitorings

C.1: Standorte des Umweltmonitorings (NIRWINDU) und Probenahmestellen.

Standortbezeichnung			Koordinaten
Uttarakhand, Indien	<b>1</b>	<b>Hardiwar, Ganges</b>	29°56'10.2"N 78°09'36.1"E
	<b>2</b>	<b>Hardiwar, Gangeskanal</b>	29°57'48.0"N 78°10'26.9"E
	<b>3</b>	<b>Hardiwar, IW-18</b>	29°57'39.9"N 78°10'33.4"E
	<b>4</b>	<b>Srinagar, Alaknanda</b>	30°13'16.6"N 78°45'53.0"E
	<b>5</b>	<b>Srinagar, P1</b>	30°13'15.1"N 78°45'57.1"E
	<b>6</b>	<b>Srinagar, P2</b>	30°13'14.0"N 78°45'57.1"E
	<b>7</b>	<b>Srinagar, P3</b>	30°13'10.9"N 78°45'56.8"E
	<b>8</b>	<b>Srinagar, P4</b>	30°13'14.0"N 78°46'10.9"E
	<b>9</b>	<b>Srinagar, P5</b>	30°13'15.3"N 78°45'59.2"E
	<b>10</b>	<b>Srinagar, DST 1</b>	30°13'15.3"N 78°45'59.5"E
	<b>11</b>	<b>Srinagar, DST Shakti Vihar</b>	30°13'15.8"N 78°46'04.9"E
	<b>12</b>	<b>Karnaprayag, Alaknanda</b>	30°17'27.5"N 79°15'31.2"E
	<b>13</b>	<b>Karnaprayag, P1</b>	30°17'25.2"N 79°15'30.0"E
	<b>14</b>	<b>Karnaprayag, I-Well</b>	30°17'25.7"N 79°15'26.5"E
	<b>15</b>	<b>Gauchar, Alaknanda</b>	30°17'36.1"N 79°09'52.9"E
	<b>16</b>	<b>Gauchar, P1</b>	30°17'32.4"N 79°09'50.7"E
	<b>17</b>	<b>Gauchar, P2</b>	30°17'33.6"N 79°09'54.6"E
	<b>18</b>	<b>Agastmuni, Mandakini</b>	30°23'31.6"N 79°01'18.7"E
	<b>19</b>	<b>Agastmuni, P1</b>	30°23'28.0"N 79°01'17.1"E
	<b>20</b>	<b>Satpuli, Purvi Nayar Ghati</b>	29°55'10.1"N 78°42'42.2"E
	<b>21</b>	<b>Satpuli, P1</b>	29°55'09.3"N 78°42'41.4"E

Standortbezeichnung			Koordinaten
New Delhi	22	Delhi, Yamuna	28°36'00.0"N 77°15'44.0"E
	23	Delhi, P2	28°36'33.9"N 77°16'50.1"E
	24	Delhi, P3	28°36'26.2"N 77°16'23.6"E
	25	Delhi, P4	28°36'15.1"N 77°16'00.6"E
	26	Delhi, P5	28°35'59.5"N 77°15'31.7"E
Uttar Pradesh	27	Mathura, Yamuna	27°26'50.6"N 77°42'48.3"E
	28	Mathura, P1	27°26'48.7"N 77°42'45.1"E
	29	Agra, Yamuna	27°12'07.9"N 78°02'02.9"E
	30	Agra, P1	27°12'11.2"N 78°01'54.7"E

**D. Anhang – Weitere experimentelle Daten**

D.1: Einfluss der Elektrolytleitfähigkeit auf die Strom-Spannungs-Kurven der miniaturisierten Elektrolysezelle;  $\text{HNO}_3$ ,  $D = 0,072 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

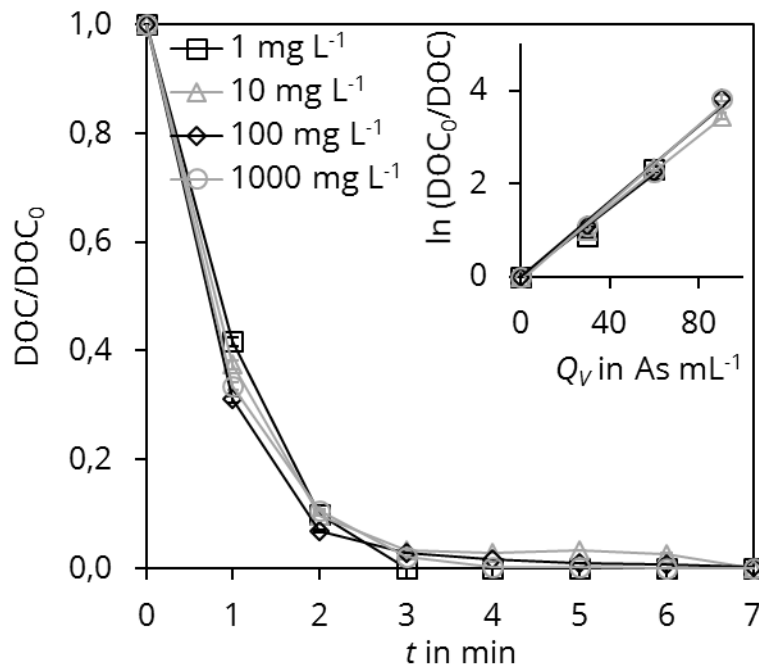
D.2: Experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit der angelegten Stromstärke; KHP,  $[\text{DOC}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{pH} = 2$ ,  $\kappa = 5,9 \text{ mS cm}^{-1}$ ,  $D = 0,048 \text{ cm}^{-1}$ .

<b><math>I</math> in A</b>	<b><math>k_t</math> in <math>\text{min}^{-1}</math></b>	<b><math>k_Q</math> in <math>\text{mL A}^{-1} \text{s}^{-1}</math></b>	<b><math>R^2</math></b>
1	0,791	0,075	0,9766
1,5	1,141	0,062	0,9999
2	1,298	0,058	0,9946
2,5	2,145	0,071	0,9985
3	3,439	0,079	0,9893
3,5	4,072	0,064	0,9963
4	4,502	0,065	0,9972
5	4,619	0,069	0,9897
6	4,667	0,062	0,9924



D.3: pH und Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Kathodenmaterial;  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{pH}_0 = 1,5$ ,  $\kappa_0 = 17,2 \text{ mS cm}^{-1}$ ,  $I = 1,2 \text{ A}$ ,  $j = 0,12 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $D = 0,025 \text{ cm}^{-1}$ ,  $Q_V = 342 \text{ As mL}^{-1}$ .

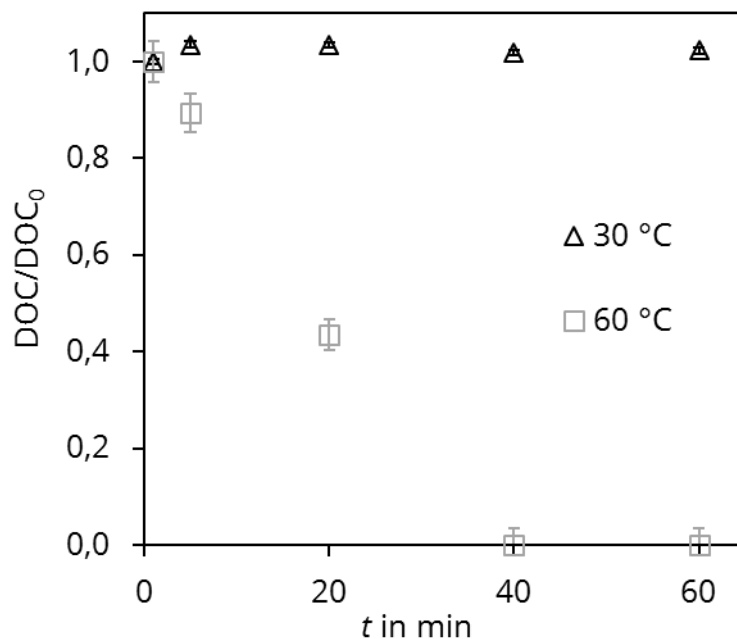
Material	$\text{pH}_{\text{Ende}}$	$\kappa_{\text{Ende}}$ in $\text{mS cm}^{-1}$
<b>BDD</b>	1,74	10,77
<b>Titan</b>	1,64	11,20
<b>Stahl</b>	1,70	9,75



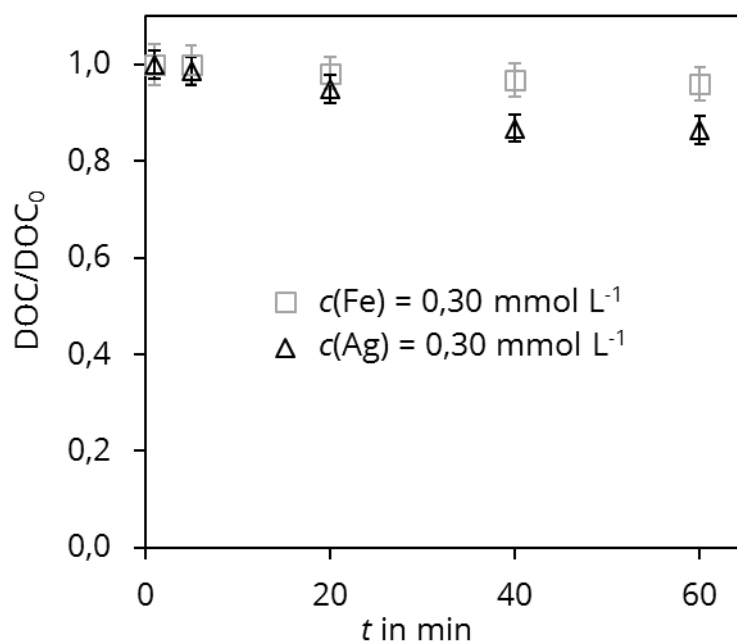
D.4: DOC-Abbau in Abhängigkeit von  $[\text{DOC}]_0$ ; KHP,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{pH} = 1,5$ ,  $\kappa = 17 \text{ mS cm}^{-1}$ ,  $I = 2,5 \text{ A}$ ,  $j = 0,2 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $D = 0,032 \text{ cm}^{-1}$ .

D.5: Experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der chemischen Struktur;  $[\text{DOC}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{pH} = 1,5$ ,  $\kappa = 17,2 \text{ mS cm}^{-1}$ ,  $I = 2 \text{ A}$ ,  $j = 0,24 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $D = 0,048 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

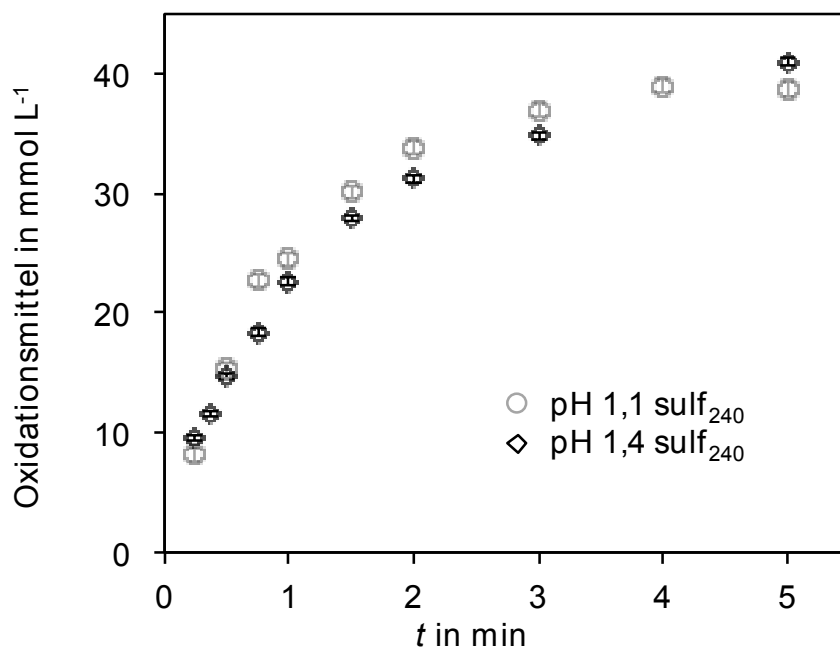
	$k_t \text{ in min}^{-1}$	$k_Q \text{ in mL A}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$R^2$
<b>1,4-Benzochinon</b>	0,836	0,023	0,9715
<b>Ameisensäure</b>	1,006	0,028	0,9384
<b>D-Glucose</b>	0,829	0,023	0,9943
<b>EDTA</b>	0,598	0,017	0,9906
<b>KHP</b>	0,802	0,022	0,9570
<b>L-Ascorbinsäure</b>	0,757	0,021	0,9827
<b>L-Prolin</b>	0,641	0,018	0,9781
<b>Nikotinsäure</b>	0,659	0,018	0,9793
<b>Oxalsäuredihydrat</b>	1,008	0,028	0,9688
<b>Pyridin</b>	0,433	0,014	0,9812
<b>Sulfanilsäure</b>	0,702	0,019	0,9741



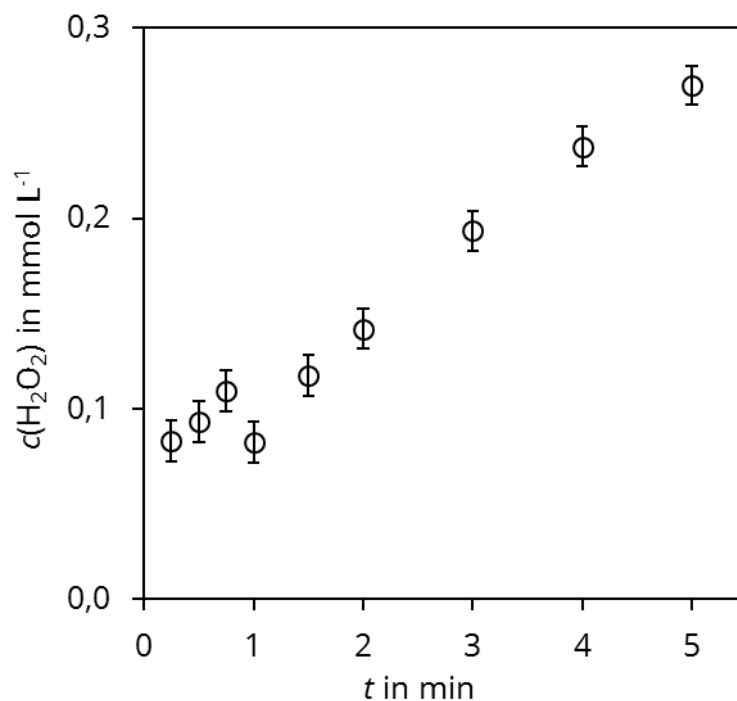
D.6: Untersuchungen zur thermischen Aktivierung von Peroxodisulfat; Pyridin,  $[\text{DOC}]_0 = 5,0 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{pH} = 1,4$ ,  $c_\alpha(\text{NaS}_2\text{O}_8) = 30 \text{ mmol L}^{-1}$ .



D.7: Untersuchungen zur Aktivierung von Peroxodisulfat durch direkten Elektronentransfer; Pyridin,  $[\text{DOC}]_0 = 5,0 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{pH} = 1,4$ ,  $c_\alpha(\text{NaS}_2\text{O}_8) = 30 \text{ mmol L}^{-1}$ .



D.8: Konzentration der gesamten Oxidationsmittel in Abhängigkeit von der Elektrolysezeit und der Sulfatkonzentration bei weiteren pH-Werten;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $I = 4,0 \text{ A}$ ,  $j = 0,17 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $D = 0,013 \text{ cm}^{-1}$ .



D.9:  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration in Abhängigkeit von der Elektrolysezeit;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{pH} = 1,1$ ,  $c(\text{SO}_4^{2-}) = 370 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $I = 4,0 \text{ A}$ ,  $j = 0,17 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $D = 0,013 \text{ cm}^{-1}$ .

## D.10: Kenngrößen der Kalibrierfunktion zur DOC-Bestimmung mittels DIATOC II.

	$\mu\text{g L}^{-1}$	Integral ( <i>I</i> )
<b>Kalibrierstandards</b>	200	112,6
	400	139,6
	600	157,4
	800	180,5
	1000	202,6
	1200	222,6
	1400	251,1
	1600	272,9
	1800	301,2
	2000	318,5
<b><math>c = 0,1150 \times I + 89,5</math></b>		
<b>Nachweisgrenze</b>		101,8 $\mu\text{g L}^{-1}$
<b>Bestimmungsgrenze</b>		305,1 $\mu\text{g L}^{-1}$
<b>rel. Verfahrensstandardabweichung</b>		2,36 %
<b>Korrelationskoeffizient</b>		0,9992

D.11: Vergleich zwischen Daten des DIATOC I und der HTC des Monitorings im Oktober 2016.

Standortbezeichnung			DIATOC II [DOC] in mg L <sup>-1</sup> C	HTC
Uttarakhand, Indien	1	Hardiwar, Ganges	2,36	1,64
	2	Hardiwar, Gangeskanal	1,18	2,14
	3	Hardiwar, IW-18	0,53	1,24
	4	Srinagar, Alaknanda	1,89	1,60
	5	Srinagar, P1	1,18	0,75
	6	Srinagar, P2	0,79	3,54
	7	Srinagar, P3	0,74	1,51
	8	Srinagar, P4	0,37	1,16
	9	Srinagar, P5	0,94	2,53
	10	Srinagar, DST 1	0,28	0,66
	11	Srinagar, DST Shakti Vihar	0,61	1,20
	12	Karnaprayag, Alaknanda	1,15	2,00
	13	Karnaprayag, P1	0,33	0,71
	14	Karnaprayag, I-Well	0,27	1,01
	15	Gauchar, Alaknanda	1,35	2,39
	16	Gauchar, P1	0,46	0,86
	17	Gauchar, P2	0,48	1,28
	18	Agastmuni, Mandakini	0,73	1,38
	19	Agastmuni, P1	0,39	0,70
	20	Satpuli, Purvi Nayar Ghati	0,91	2,08
	21	Satpuli, P1	0,47	1,10

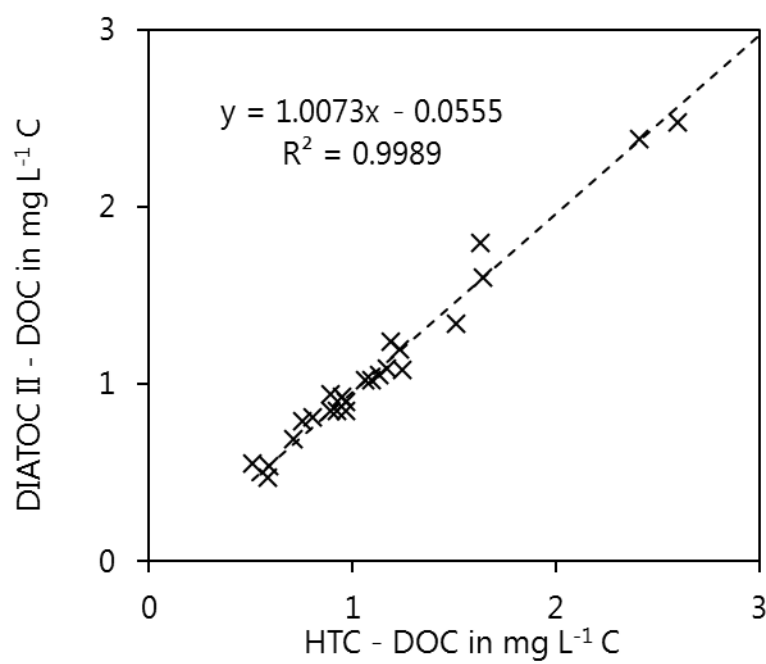
Standortbezeichnung			DIATOC II	HTC
			[DOC] in mg L <sup>-1</sup> C	
New Delhi	22	Delhi, Yamuna	8,69	9,77
	23	Delhi, P2	2,84	3,31
	24	Delh, P3	0,74	1,23
	25	Delhi, P4	1,05	2,33
	26	Delhi, P5	0,99	1,00
Uttar Pradesh	27	Mathura, Yamuna	9,70	10,6
	28	Mathura, P1	1,73	2,07
	29	Agra, Yamuna	6,42	8,78
	30	Agra, P1	2,01	2,38

D.12: Probestandorte und Einzelwerte der DOC-Messungen von Realwasserproben mit sulfathaltigem Basiselektrolyten (240 mmol L<sup>-1</sup>) mittels DIATOC II und HTC.

Standortbezeichnung			DIATOC II	HTC
			[DOC] in mg L <sup>-1</sup> C	
Uttarakhand, Indien	1	Hardiwar, Ganges	0,93	0,95
	2	Hardiwar, Gangeskanal	1,08	1,25
	3	Hardiwar, IW-18	0,81	0,81
	4	Srinagar, Alaknanda	0,79	0,75
	5	Srinagar, P1	0,85	0,92
	6	Srinagar, P2	0,85	0,97
	7	Srinagar, P3	0,85	0,89
	9	Srinagar, P5	1,20	1,23
	10	Srinagar, DST 1	1,34	1,51
	11	Srinagar, DST Shakti Vihar	1,02	1,09
	12	Karnaprayag, Alaknanda	0,94	0,89
	13	Karnaprayag, P1	0,54	0,59
	14	Karnaprayag, I-Well	0,55	0,51
	15	Gauchar, Alaknanda	0,47	0,58
	16	Gauchar, P1	0,69	0,71
	17	Gauchar, P2	1,24	1,19
	18	Agastmuni, Mandakini	0,90	0,97
	19	Agastmuni, P1	1,02	1,06
	20	Satpuli, Purvi Nayar Ghati	2,48	2,60
	21	Satpuli, P1	1,05	1,13



Standortbezeichnung			DIATOC II	HTC
			[DOC] in mg L <sup>-1</sup> C	
New Delhi    Uttar Pradesh	22	Delhi, Yamuna	9,89	9,99
	25	Delhi, P4	1,09	1,17
	26	Delhi, P5	1,60	1,64
	27	Mathura, Yamuna	8,27	8,56
	28	Mathura, P1	2,38	2,41
	29	Agra, Yamuna	8,80	8,26
	30	Agra, P1	8,30	8,01
Kläranlagen bzw. angrenzende Oberflächengewässer,  Deutschland	A	Dresden/D - Kläranlage Zulauf (1:10)	7,6	7,8
	B	Dresden/D - Kläranlage Ablauf	10,5	10,5
	C	Dresden/D - oberhalb Kläranlage (OW)	7,40	7,24
	D	Dresden/D - unterhalb Kläranlage (OW)	8,20	7,99
	E	Chemnitz/D - Kläranlage Zulauf (1:10)	11,2	11,3
	F	Chemnitz/D - Kläranlage Ablauf	12,0	12,4
	G	Chemnitz/D - oberhalb Kläranlage (OW)	5,80	5,71
	H	Chemnitz/D - unterhalb Kläranlage (OW)	9,40	9,58
	I	Plauen/D - Kläranlage Zulauf (1:10)	11,6	11,5
	J	Plauen/D - Kläranlage Ablauf	21,3	21,2
	K	Plauen/D - oberhalb Kläranlage (OW)	8,40	8,31
	L	Plauen/D - unterhalb Kläranlage (OW)	8,90	8,86
	M	Kompostierwerk/DK (Sickerwasser 1:50)	3,40	3,85
	N	Kompostierwerk/DK (Sickerwasser 1:100)	1,80	1,63
	O	Kompostierwerk/DK (Sickerwasser 1:10)	18,9	18,6



D.13: DOC-Daten der vermessenen Realwasserproben 2018 und Vergleich zwischen DIATOC II und HTC (Bereich 0...3 mg L<sup>-1</sup>).

## E. Anhang – Experimentelle Daten der dargestellten Versuche

E.1: Daten der elektrochemischen Oxidation des DOC in Abhängigkeit von  $D$ ; KHP,  $[\text{DOC}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{pH} = 1,5$ ,  $\kappa = 17,2 \text{ mS cm}^{-1}$ ,  $I = 1 \text{ A}$ ,  $j = 0,08 \text{ A cm}^{-2}$ .

Untersuchter Parameter	$t$ in min	$[\text{DOC}]/[\text{DOC}]_0$	Untersuchter Parameter	$t$ in min	$[\text{DOC}]/[\text{DOC}]_0$
$D = 0,016 \text{ cm}^{-1}$	0	1,00	$D = 0,032 \text{ cm}^{-1}$	0	1,00
	1	0,53		1	0,74
	2	0,27		2	0,49
	3	0,11		3	0,33
	4	0,06		4	0,25
	5	0,03		5	0,15
	6	0,02		6	0,08
	7	0,01		7	0,05
$D = 0,048 \text{ cm}^{-1}$	0	1,00			
	1	0,78			
	2	0,70			
	3	0,51			
	4	0,39			
	5	0,27			
	6	0,25			
	7	0,18			

(Kapitel 5.1.1)

E.2: Daten zum Einfluss der Zellkonstante  $D$  auf die Strom-Spannungs-Kurven der miniaturisierten Elektrolysezelle;  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{pH} = 1,7$ ,  $\kappa = 8,9 \text{ mS cm}^{-1}$ .

Untersuchter Parameter	$I$ in A	$U_Z$ in V	Untersuchter Parameter	$I$ in A	$U_Z$ in V
$D = 0,032 \text{ cm}^{-1}$	1,0	8,5	$D = 0,048 \text{ cm}^{-1}$	1,0	10,0
	1,5	10,9		1,5	13,2
	2,0	13,1		2,0	16,1
	2,5	15,4		2,5	18,7
	3,0	17,4		3,0	21,0
	3,5	19,3		3,5	23,1
	4,0	21,0		4,0	24,9
	4,5	22,6		4,5	26,3
	5,0	24,5		5,0	27,9
	5,5	26,6		5,5	29,2
	6,0	29,5		6,0	30,9
$D = 0,072 \text{ cm}^{-1}$	1,0	12,7			
	1,5	16,6			
	2,0	20,1			
	2,5	22,9			
	3,0	25,3			
	3,5	27,9			
	4,0	29,2			

(Kapitel 5.1.1)

E.3: Daten zum Einfluss der Elektrolytleitfähigkeit auf die Strom-Spannungs-Kurven der miniaturisierten Elektrolysezelle;  $\text{HNO}_3$ ,  $D = 0,072 \text{ cm}^{-1}$ .

Untersuchter Parameter	$I$ in A	$U_z$ in V	Untersuchter Parameter	$I$ in A	$U_z$ in V	
$\kappa =$ 8,9 mS cm <sup>-1</sup>	1,0	12,7	$\kappa =$ 17,2 mS cm <sup>-1</sup>	1,0	8,4	
	1,5	16,6		1,5	10,8	
	2,0	20,1		2,0	12,8	
	2,5	22,9		2,5	14,7	
	3,0	25,3		3,0	16,3	
	3,5	27,9		3,5	17,8	
	4,0	29,2		4,0	19,0	
	4,5	30,3		4,5	20,2	
$\kappa =$ 38,3 mS cm <sup>-1</sup>				5,0	21,0	
				5,5	22,2	
				6,0	23,0	
	1,0	5,5	$\kappa =$ 57,5 mS cm <sup>-1</sup>	1,0	4,8	
	1,5	6,7		1,5	5,6	
	2,0	7,9		2,0	6,5	
	2,5	9,0		2,5	7,4	
	3,5	11,2		3,5	9,0	
	4,0	12,1		4,0	9,7	
	4,5	12,9		4,5	10,5	
	5,0	13,7		5,0	11,1	
	5,5	14,3		5,5	11,7	
	6,0	14,9		6,0	12,2	

(Kapitel 5.1.1)

E.4: Daten zum DOC-Abbau in Abhängigkeit vom Anodenmaterial; KHP,  $[\text{DOC}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{pH} = 1,5$ ,  $\kappa = 17,2 \text{ mS cm}^{-1}$ ,  $I = 1,0 \text{ A}$ ,  $j = 0,08 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $D = 0,032 \text{ cm}^{-1}$ .

Untersuchter Parameter	$t$ in min	$[\text{DOC}]/[\text{DOC}]_0$	Untersuchter Parameter	$t$ in min	$[\text{DOC}]/[\text{DOC}]_0$
BDD-D $I = 1 \text{ A}$	1	0,59	BDD-C $I = 1 \text{ A}$	1	0,63
	2	0,31		2	0,45
	3	0,15		3	0,29
	4	0,07		4	0,18
	5	0,03		5	0,13
	6	0,02		6	0,09
	7	0,01		7	0,05
BDD-SiC-C-1 $I = 0,5 \text{ A}$	1,5	0,84	BDD-SiC-C-2 $I = 0,5 \text{ A}$	1,5	0,85
	3,0	0,73		3,0	0,72
	4,5	0,68		4,5	0,61
	6,0	0,55		6,0	0,50
	7,5	0,47		7,5	0,43
	9,0	0,39		9,0	0,33
BDD-SiC-C-3 $I = 0,5 \text{ A}$	1,5	0,79	BDD-SiC-C-4 $I = 0,5 \text{ A}$	1,5	0,83
	3,0	0,62		3,0	0,65
	4,5	0,47		4,5	0,49
	6,0	0,39		6,0	0,37
	7,5	0,29		7,5	0,30
	9,0	0,23		9,0	0,22

(Kapitel 5.1.2)

E.5: Daten zum DOC-Abbau in Abhängigkeit vom Kathodenmaterial; KHP,  $[\text{DOC}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{pH} = 1,5$ ,  $\kappa = 17,2 \text{ mS cm}^{-1}$ ,  $I = 2,5 \text{ A}$ ,  $j = 0,20 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $D = 0,032 \text{ cm}^{-1}$ .

Untersuchter Parameter	$t$ in min	$[\text{DOC}]/[\text{DOC}]_0$	Untersuchter Parameter	$t$ in min	$[\text{DOC}]/[\text{DOC}]_0$
BDD-D	0	1,00	Stahl	0	1,00
	1	0,30		1	0,31
	2	0,10		2	0,07
	3	0,03		3	0,03
	4	0,01		4	0,02
	5	0,01		5	0,01
	6	0,00		6	0,01
	7	0,00		7	0,00
Titan	0	1,00			
	1	0,25			
	2	0,07			
	3	0,03			
	4	0,01			
	5	0,00			
	6	0,00			
	7	0,00			

(Kapitel 5.1.3)

E.6: Daten zum DOC-Abbau in Abhängigkeit von der angelegten Stromstärke bzw. der eingetragenen Ladung; KHP,  $[\text{DOC}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{pH} = 2$ ,  $\kappa = 5,9 \text{ mS cm}^{-1}$ ,  $D = 0,048 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Untersuchter Parameter	$t$ in min	$[\text{DOC}]/[\text{DOC}]_0$	Untersuchter Parameter	$t$ in min	$[\text{DOC}]/[\text{DOC}]_0$
$I = 1 \text{ A}$	0	1,00	$I = 1,5 \text{ A}$	0	1,00
	1	0,53		1	0,61
	2	0,23		2	0,35
	3	0,07		3	0,19
	4	0,03		4	0,11
	5	0,01		5	0,04
	6	0,01		6	0,02
	7	0,00		7	0,01
$I = 2 \text{ A}$	0	1	$I = 2,5 \text{ A}$	0	1,00
	1	0,24		1	0,31
	2	0,039		2	0,07
	3	0,012		3	0,03
	4	0,01		4	0,02
	5	0,00		5	0,01
	6	0,00		6	0,01
	7	0,00		7	0,00
$I = 3 \text{ A}$	0	1,00	$I = 3,5 \text{ A}$	0	1,00
	1	0,05		1	0,17
	1,43	0,01		2	0,02
	3	0,00		2,5	0,01
	4	0,00		3	0,00



Untersuchter Parameter	$t$ in min	$[\text{DOC}]/[\text{DOC}]_0$	Untersuchter Parameter	$t$ in min	$[\text{DOC}]/[\text{DOC}]_0$
	5	0,00		3,6	0,00
	6	0,00		5	0,00
	7	0,00		7	0,00
	0	1,00		0	1,00
	0,45	0,25		0,5	0,18
	1	0,00		1	0,00
$I = 4 \text{ A}$	3	0,00	$I = 5 \text{ A}$	2	0,00
	4	0,00		4	0,00
	5	0,00		5	0,00
	6	0,00		6	0,00
	7	0,00		7	0,00
	0	1,00			
	0,5	0,15			
	1	0,00			
$I = 6 \text{ A}$	3	0,00			
	4	0,00			
	5	0,00			
	6	0,00			
	7	0,00			

(Kapitel 5.1.4)

E.7: Daten zum DOC-Abbau in Abhängigkeit vom Zellaufbau; KHP,  $[\text{DOC}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{pH} = 2,0$ ,  $\kappa = 5,9 \text{ mS cm}^{-1}$ ,  $I = 3,5 \text{ A}$ ,  $j = 0,28 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $D = 0,032 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Untersuchter Parameter	$t$ in min	$[\text{DOC}]/[\text{DOC}]_0$	Untersuchter Parameter	$t$ in min	$[\text{DOC}]/[\text{DOC}]_0$
PVC-Außenhülle	0	1,00	Aluminium-Außenhülle	0	1,00
	1	0,17		1	0,30
	2	0,02		2	0,07
	2,5	0,01		3	0,03
	3	0,00		4	0,02
	4	0,00		5	0,02
				6	0,01
				7	0,01

(Kapitel 5.1.5)

E.8: Experimentelle Daten zur Abhängigkeit des Trägergasvolumenstroms (TGV) vom pH-Wert und von der angelegten Stromstärke;  $\text{HNO}_3$ ,  $D = 0,048 \text{ cm}^{-1}$ .

Untersuchter Parameter	$I$ in A	TGV in $\text{mL min}^{-1}$	Untersuchter Parameter	$I$ in A	TGV in $\text{mL min}^{-1}$
pH = 1,0	0,5	5,08	pH = 1,5	0,5	4,92
	1,0	10,16		1,0	10,19
	1,5	15,25		1,5	14,76
	2,0	20,33		2,0	19,99
	2,5	25,41		2,5	24,83
	3,0	30,49		3,0	30,77
	4,0	40,66		4,0	41,30
pH = 2,0	6,0	60,92			
	0,5	4,29			
	1,0	9,91			
	1,5	14,10			
	2,0	19,96			
	2,5	24,49			
	3,0	30,70			
	4,0	39,76			

(Kapitel 5.1.6)

E.9: Daten zur DOC-Abbaukinetik in Abhängigkeit von der verwendeten anorganischen Säure; KHP,  $[\text{DOC}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 1,5$ ,  $I = 2,0 \text{ A}$ ,  $j = 0,24 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $D = 0,048 \text{ cm}^{-1}$ .

Untersuchter Parameter	$t$ in min	$[\text{DOC}]/[\text{DOC}]_0$	Untersuchter Parameter	$t$ in min	$[\text{DOC}]/[\text{DOC}]_0$
$\text{HNO}_3$	0	1,00	$\text{H}_2\text{SO}_4$	0	1,00
	1	0,49		1	0,57
	2	0,23		2	0,34
	3	0,09		3	0,21
	4	0,01		4	0,10
	5	0,01		5	0,05
	6	0,01		6	0,03
	7	0,01		7	0,02
$\text{H}_3\text{PO}_4$	0	1,00			
	1	0,62			
	2	0,40			
	3	0,24			
	4	0,15			
	5	0,07			
	6	0,04			
	7	0,03			

(Kapitel 5.2.1)

E.10: Experimentelle Daten zur Zellspannung in Abhängigkeit von der eingetragenen Ladung und vom Kathodenmaterial;  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{pH} = 1,4$ ,  $\kappa = 17,2 \text{ mS cm}^{-1}$ ,  $I = 1,2 \text{ A}$ ;  $j = 0,12 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $D = 0,025 \text{ cm}^{-1}$ .

Untersuchter Parameter	$Q_V$ in $\text{As mL}^{-1}$	$U_Z$ in $\text{V}$	Untersuchter Parameter	$Q_V$ in $\text{As mL}^{-1}$	$U_Z$ in $\text{V}$
BDD-D	0	7,9	Stahl	0	6,2
	36	10		36	8,7
	72	11,4		72	10,6
	144	12,6		144	12,1
	180	13,5		180	12,2
	216	13,3		216	12,5
	252	13,6		252	13
	288	13,6		288	13
	324	13,5		324	13,4
	342	13,7		342	13,2
Titan	0	7,1			
	36	9,2			
	72	10,9			
	144	12,4			
	180	13,1			
	216	13,2			
	252	13,7			
	288	13,8			
	324	14			
	342	14,5			

(Kapitel 5.2.1)

E.11: Daten zum DOC-Abbau in Abhängigkeit vom pH-Wert; KHP,  $[\text{DOC}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{HNO}_3$ ;  $I = 2 \text{ A}$ ,  $j = 0,16 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $D = 0,024 \text{ cm}^{-1}$ .

Untersuchter Parameter	$t$ in min	$[\text{DOC}]/[\text{DOC}]_0$	Untersuchter Parameter	$t$ in min	$[\text{DOC}]/[\text{DOC}]_0$
pH = 1,0	0	1,00	pH = 1,5	0	1,00
	1	0,65		1	0,44
	2	0,28		2	0,15
	3	0,11		3	0,04
	4	0,05		4	0,01
	5	0,05		5	0,01
	6	0,01		6	0,01
	7	0,01		7	0,01
pH = 2,0	0	1,00			
	1	0,24			
	2	0,04			
	3	0,01			
	4	0,01			
	5	0,00			
	6	0,00			
	7	0,00			

(Kapitel 5.2.2)

E.12: Daten zur Kinetik des DOC-Abbaus in Abhängigkeit von der Chlorid- bzw. Sulfatkonzentration; KHP,  $[\text{DOC}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 1,5$ ,  $\kappa = 17,2 \text{ mS cm}^{-1}$ ,  $I = 1,0 \text{ A}$ ,  $j = 0,12 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $D = 0,048 \text{ cm}^{-1}$ .

Untersuchter Parameter	$t$ in min	$[\text{DOC}]/[\text{DOC}]_0$	Untersuchter Parameter	$t$ in min	$[\text{DOC}]/[\text{DOC}]_0$
$c(\text{Cl}^-) = 100 \text{ mg L}^{-1}$	1	0,61	$c(\text{Cl}^-) = 500 \text{ mg L}^{-1}$	1	0,67
	2	0,39		2	0,43
	3	0,23		3	0,29
	4	0,12		4	0,15
	5	0,06		5	0,09
	6	0,04		6	0,05
	7	0,02		7	0,03
$c(\text{SO}_4^{2-}) = 100 \text{ mg L}^{-1}$	1	0,65	$c(\text{SO}_4^{2-}) = 500 \text{ mg L}^{-1}$	1	0,62
	2	0,41		2	0,35
	3	0,24		3	0,19
	4	0,12		4	0,09
	5	0,07		5	0,05
	6	0,03		6	0,03
	7	0,02		7	0,01
ohne Zusatz	0	1,00	ohne Zusatz	4	0,07
	1	0,59		5	0,03
	2	0,31		6	0,02
	3	0,15		7	0,01

(Kapitel 5.2.3)

E.13: Daten zur Kinetik des DOC-Abbaus in Abhängigkeit von  $[\text{DOC}]_0$ ; KHP,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{pH} = 1,5$ ,  $\kappa = 17,2 \text{ mS cm}^{-1}$ ,  $I = 2,5 \text{ A}$ ,  $j = 0,2 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $D = 0,032 \text{ cm}^{-1}$ .

Untersuchter Parameter	$t$ in min	$[\text{DOC}]/[\text{DOC}]_0$	Untersuchter Parameter	$t$ in min	$[\text{DOC}]/[\text{DOC}]_0$
$[\text{DOC}]_0 = 1 \text{ mg L}^{-1}$	0	1,00	$[\text{DOC}]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$	0	1,00
	1	0,42		1	0,37
	2	0,10		2	0,10
	3	0,00		3	0,03
	4	0,00		4	0,03
	5	0,00		5	0,03
	6	0,00		6	0,03
	7	0,00		7	0,00
$[\text{DOC}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$	0	1,00	$[\text{DOC}]_0 = 1000 \text{ mg L}^{-1}$	0	1,00
	1	0,31		1	0,34
	2	0,07		2	0,11
	3	0,03		3	0,02
	4	0,02		4	0,00
	5	0,01		5	0,00
	6	0,01		6	0,00
	7	0,00		7	0,00

(Kapitel 5.2.4)



E.14: Daten zum DOC-Abbau in Abhängigkeit von der chemischen Struktur;  
 $[\text{DOC}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{pH} = 1,5$ ,  $\kappa = 17,2 \text{ mS cm}^{-1}$ ,  $I = 2 \text{ A}$ ,  $j = 0,24 \text{ A cm}^{-2}$ ,  
 $D = 0,048 \text{ cm}^{-1}$ .

Untersuchter Parameter	$t$ in min	$[\text{DOC}]/[\text{DOC}]_0$	Untersuchter Parameter	$t$ in min	$[\text{DOC}]/[\text{DOC}]_0$
KHP	0	1,00	Prolin	0	1,00
	1	0,49		1	0,46
	2	0,15		2	0,16
	3	0,06		3	0,06
	4	0,04		4	0,02
	5	0,01		5	0,01
	6	0,01		6	0,00
	7	0,00		7	0,00
Pyridin	0	1,00	D-Glucose	0	1,00
	1	0,75		1	0,58
	2	0,40		2	0,26
	3	0,19		3	0,09
	4	0,08		4	0,04
	5	0,03		5	0,02
	6	0,02		6	0,01
	7	0,01		7	0,00
Sulfanilsäure	0	1,00	EDTA	0	1,00
	1	0,58		1	0,58
	2	0,26		2	0,32
	3	0,10		3	0,15
	4	0,04		4	0,07

Untersuchter Parameter	$t$ in min	$[\text{DOC}]/[\text{DOC}]_0$	Untersuchter Parameter	$t$ in min	$[\text{DOC}]/[\text{DOC}]_0$
	5	0,03		5	0,04
	6	0,01		6	0,03
	7	0,01		7	0,02
Ascorbinsäure	0	1,00	Ameisensäure	0	1,00
	1	0,52		1	0,38
	2	0,23		2	0,12
	3	0,09		3	0,02
	4	0,04		4	0,01
	5	0,02		5	0,01
	6	0,01		6	0,01
	7	0,01		7	0,00
1,4-Benzochinon	0	1,00	Nikotinsäure	0	1,00
	1	0,46		1	0,56
	2	0,16		2	0,27
	3	0,06		3	0,13
	4	0,02		4	0,05
	5	0,01		5	0,03
	6	0,00		6	0,03
	7	0,00		7	0,01
Oxalsäure	1	0,35	Oxalsäure	4	0,01
	2	0,10		6	0,01
	3	0,03		7	0,01

(Kapitel 5.2.5)

E.15: Daten zu Untersuchungen zur Aktivierung von Peroxodisulfat; Pyridin,  $[\text{DOC}]_0 = 5,0 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{pH} = 1,4$ ,  $c(\text{NaS}_2\text{O}_8) = 30 \text{ mmol L}^{-1}$ .

Untersuchter Parameter	$t$ in min	$[\text{DOC}]/[\text{DOC}]_0$	Untersuchter Parameter	$t$ in min	$[\text{DOC}]/[\text{DOC}]_0$
30 °C	1	1,00	60 °C	1	1,00
	5	1,03		5	0,89
	20	1,03		20	0,43
	40	1,02		40	0,00
	60	1,02		60	0,00
$c(\text{Fe}) =$ $0,30 \text{ mmol L}^{-1}$	1	1,00	$c(\text{Ag}) =$ $0,30 \text{ mmol L}^{-1}$	1	1,00
	5	1,00		5	0,99
	20	0,98		20	0,95
	40	0,97		40	0,87
	60	0,96		60	0,86

(Kapitel 5.3.1)

E.16: Daten zur Konzentration der gesamten Oxidationsmittel in Abhängigkeit von der Elektrolysezeit und von der Sulfatkonzentration;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{pH} = 1,4$ ,  $I = 4,0 \text{ A}$ ,  $j = 0,17 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $D = 0,013 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Untersuchter Parameter	$t$ in min	$\alpha(\text{Oxidationsmittel})$ in $\text{mmol L}^{-1}$	Untersuchter Parameter	$t$ in min	$\alpha(\text{Oxidationsmittel})$ in $\text{mmol L}^{-1}$
pH 1,4 sulf <sub>33</sub>	0,3	0,1	pH 1,4 sulf <sub>112</sub>	0,3	0,5
	0,5	0,1		0,5	1,3
	0,8	0,2		0,8	2,0
	1,0	0,2		1,0	2,6
	1,5	0,4		1,5	3,6
	2,0	0,4		2,0	4,2
	3,0	0,6		3,0	5,0
	4,0	1,0		4,0	6,4
	5,0	1,4		5,0	7,4
pH 1,4 sulf <sub>240</sub>	0,3	3,1	pH 1,4 sulf <sub>368</sub>	0,3	9,6
	0,5	5,0		0,4	11,6
	0,8	6,9		0,5	14,7
	1,0	8,6		0,8	18,4
	1,5	11,2		1,0	22,6
	2,0	11,7		1,5	27,9
	3,0	13,5		2,0	31,2
	4,0	14,5		3,0	34,8
	5,0	16,8		5,0	41,0

(Kapitel 5.3.1)

E.17: Daten zur Konzentration der gesamten Oxidationsmittel in Abhängigkeit von der Elektrolysezeit und von der Sulfatkonzentration bei weiteren pH-Werten;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $I = 4,0 \text{ A}$ ,  $j = 0,17 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $D = 0,013 \text{ cm}^{-1}$ .

Untersuchter Parameter	$t$ in min	$c(\text{Oxidationsmittel})$ in $\text{mmol L}^{-1}$	Untersuchter Parameter	$t$ in min	$c(\text{Oxidationsmittel})$ in $\text{mmol L}^{-1}$
pH 1,1 sulf <sub>370</sub>	0,3	8,1	pH 1,4 sulf <sub>368</sub>	0,3	9,6
	0,5	15,4		0,4	11,6
	0,8	22,7		0,5	14,7
	1,0	24,5		0,8	18,4
	1,5	30,2		1,0	22,6
	2,0	33,9		1,5	27,9
	3,0	36,9		2,0	31,2
	4,0	38,9		3,0	34,8
	5,0	38,7		5,0	41,0

(Kapitel 5.3.1)

E.18: Daten zur  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung in Abhängigkeit von der Elektrolysezeit;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{pH} = 1,1$ ,  $c(\text{SO}_4^{2-}) = 370 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $I = 4,0 \text{ A}$ ,  $j = 0,17 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $D = 0,013 \text{ cm}^{-1}$ .

$t$ in min	0,3	0,5	0,8	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	5,0
$c(\text{H}_2\text{O}_2)$ in $\text{mmol L}^{-1}$	0,08	0,09	0,11	0,08	0,12	0,14	0,19	0,24	0,27

(Kapitel 5.3.1)

E.19: Peakparameter des DOC-Abbaus in Abhängigkeit von der Sulfatkonzentration; Pyridin,  $[\text{DOC}]_0 = 5,0 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{pH} = 1,4$ ,  $I = 4,0 \text{ A}$ ,  $j = 0,17 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $D = 0,013 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Elektrolyt	Analysezeit in min	Tailingfaktor
sulf <sub>33</sub>	6,2	3,40
sulf <sub>112</sub>	5,4	2,32
sulf <sub>240</sub>	4,0	1,73
sulf <sub>368</sub>	3,9	1,70

(Kapitel 5.3.2)

E.20: Daten zum pH-Zeitverlauf während der Elektrolyse bei erhöhter Sulfatkonzentration und in Abhängigkeit vom Anfangs-pH-Wert;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $c(\text{SO}_4^{2-}) = 368 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $I = 4,0 \text{ A}$ ,  $j = 0,17 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $D = 0,013 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Untersuchter Parameter	$t$ in min	pH	Untersuchter Parameter	$t$ in min	pH
pH = 2,0	0,00	2,04	pH = 1,7	0,00	1,70
	0,50	2,23		0,50	1,80
	1,00	2,42		1,00	1,92
	1,25	2,63		1,50	2,05
	1,50	2,92		2,00	2,26
	1,75	4,96		2,50	2,46
	1,87	8,00		3,00	2,83
	2,00	11,23		3,25	3,15
	2,33	11,80			
	5,33	12,22			

Untersuchter Parameter	t in min	pH	Untersuchter Parameter	t in min	pH
pH = 1,4	0,00	1,44	pH = 1,1	0	1,12
	2,00	1,65		6	1,23
	4,00	1,78		12	1,21
	6,00	1,96		24	1,24
	8,00	2,17			
	10,00	2,77			
	10,50	3,68			
	10,67	4,10			
	10,83	10,00			
	11,00	11,58			
	12,00	11,83			
	15,17	11,88			

(Kapitel 5.3.3)

E.21: Daten zur Korrelation des Detektorsignals und der DOC-Konzentration mit und ohne Trocknung des Analyse-gases.

Untersuchter Parameter	[DOC] in mg L <sup>-1</sup>	Integral in $\mu\text{V} \cdot \text{min}$	Untersuchter Parameter	[DOC] in mg L <sup>-1</sup>	Integral in $\mu\text{V} \cdot \text{min}$
mit Gas-trocknung	0,2	43,3	ohne Gas-trocknung	0,2	32,7
	0,5	88,3		0,5	72,1
	1,0	169,3		1,0	144,3
	1,5	235,1		1,5	206,8
	2,0	302,5		2,0	266,7

(Kapitel 5.5.3)

E.22: DOC-Verlaufsdaten in der Nachmonsunzeit; Vergleich zwischen Oberflächenwasser und Brunnenwasser.

Datum	[DOC] in mg L <sup>-1</sup>		
	Ganges	Gangeskanal	IW-18
21.10.2015	0,70	0,80	0,75
27.10.2015	0,80	0,80	0,80
30.10.2015	0,70	0,80	0,80
02.11.2015	0,90	0,90	0,80
20.11.2015	0,80	0,90	0,70
26.11.2015	0,60	0,80	0,60
30.11.2015	1,00	1,10	0,70
07.12.2015	0,80	0,80	0,60
10.12.2015	0,70	0,80	0,80
14.12.2015	0,60	0,60	0,80
21.12.2015	0,80	0,85	0,70

(Kapitel 5.8)



## Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als diese kenntlich gemacht worden. Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskriptes habe ich Unterstützungsleistungen von folgenden Personen erhalten:

.....

Weitere Personen waren an der geistigen Herstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich nicht die Hilfe eines oder mehrerer Promotionsberater(s) in Anspruch genommen. Dritte haben von mir weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde zum Zwecke der Promotion vorgelegt.

Ich bestätige, dass ich die Promotionsordnung der Fakultät Umweltwissenschaften der TU Dresden anerkenne.

Ottersberg, 17. Juni 2019

.....

Heinrich Linus Glorian